

Ю.П. Насекан, профессор, к.т.н.

В.П. Коляда, доцент, к.х.н.

Е.В. Мезенцева, аспирант

Д.А. Листопад, научн. сотрудник

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФТОРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ НЕБОКСИТОВОГО СЫРЬЯ

Запорожская государственная инженерная академия

Проведено аналіз існуючих методів переробки небокситової сировини. Описано недоліки кислотних та лужних методів. Показано перспективи використання фторидної технології видобування глинозему, кремнезему та інших компонентів з застосуванням фторуєчих реагентів – гідрофториду та фториду амонію на прикладі каоліну Полозького родовища.

Проведен анализ существующих методов переработки небокситового сырья. Описаны недостатки кислотных и щелочных методов. Показаны перспективы использования фторидной технологии извлечения глинозема, кремнезема и других полезных компонентов с применением фторирующих реагентов – гидрофторида и фторида аммония на примере каолина Положского месторождения.

Введение. Весь глинозем в различных странах мира практически получают из бокситов. Мировые запасы высококачественных бокситов ограничены и не обеспечивают развитие алюминиевой промышленности на длительную перспективу. Украина относится к странам, очень богатым различными видами алюмосиликатов и достаточно бедной по запасам бокситов. Поэтому разработка новых и совершенствование уже имеющихся способов переработки небокситового сырья представляет несомненный практический интерес.

Состояние вопроса. Алюминий содержится более чем в 250 минералах, значительная часть которых представлена алюмосиликатами. Однако в производстве глинозема экономически целесообразно использование минеральных образований с содержанием не менее 20...25 % оксида алюминия. В Украине представлены следующие минералы: алуни́т $(K,Na)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$, нефелин $(Na,K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ каолинит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ и различные глинистые образования на его основе [1,2].

В классическом методе спекания с известняком и содой диоксид кремния связывают в ортосиликат кальция $2CaO \cdot SiO_2$ путем термической обработки шихты в открытых вращающихся печах при температуре 1100...1200 °С [3]. Данный процесс требует больших затрат топлива и электрической энергии, осуществляется при значительных трудовых и эксплуатационных расходах, а также сопровождается существенным экологическим воздействием на воздушный бассейн (выбросы пыли, щелочные возгоны, газообразные продукты горения топлива и др.). При последующей гидрохимической обработке спека двухкальциевый силикат частично растворяется в алюминатных растворах, а диоксид кремния переходит в фазу гидроалюмосиликата натрия (ГАСН), обогащая отвальный шлам оксидами натрия и алюминия. Твердый остаток является экологически вредным из-за активности ГАСН,

присутствия в нем свободного $Ca(OH)_2$ и неустойчивого ортосиликата кальция, что требует его последующей утилизации в цементном производстве. Следует отметить, что себестоимость одной тонны глинозема, полученного при использовании этого метода, является максимальной [2].

Классический гидрохимический метод Пономарева-Сажина разработан группой специалистов АН КазССР и АН УССР под руководством проф. В.Д. Пономарева и проф. В.С. Сажина в качестве альтернативы последовательному способу «Байер-спекание». Предложена замена обработки спеканием процессом гидрохимического выщелачивания в автоклавах при температуре 280...300 °С. С целью перевода кремнезема из фазы ГАСН в новую твердую фазу – натрокальциевый гидросиликат (НКГС) с молярным составом $Na_2O \cdot CaO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ – использовали концентрированные высокомолекулярные алюминатные растворы и эквивалентные добавки извести. Для регенерации оксида натрия, который в данной технологии полностью переходит из фазы ГАСН в НКГС, шлам подвергали обработке в слабощелочных растворах. Моносиликат кальция $CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, который образуется при этом, частично разрушается, и освобожденный диоксид кремния вновь переходит в фазу ГАСН [1].

Метод Пономарева-Сажина не был внедрен в производство в связи с отсутствием коррозионноустойчивой аппаратуры, работающей в агрессивной щелочной среде при высоких температурах. Основным недостатком гидрохимического метода является очень большой оборот (около 20 моль Na_2O на один моль извлекаемого Al_2O_3 , тогда как в способе Байера эта величина не превышает 3,0...3,5) концентрированной щелочи и значительный расход теплоты на упаривание растворов [3].

Предложенный комбинированный метод переработки небокситового сырья (гидрохимия + спекание) [1,4] также имеет ряд недостатков. Так, для разложения алюмосиликатов требуются специальные автоклавы, где концентрация щелочей составляет 500 г/л Na_2O и температура пульпы достигает 300 °С. Кроме того, выделение кристаллов алюминатов натрия с последующим их растворением в алюминатном растворе и регенерация автоклавного шлама связаны с трудностями аппаратного оформления. Полностью не решен вопрос реализации автоклавного шлама [4].

В кислотных методах переработки низкокачественных алюминиевых руд обычно используют серную, сернистую, соляную и азотную кислоты, которые позволяют относительно просто осуществить селективное разделение глинозема и кремнезема уже на стадии кислотной обработки руды, что является своего рода химическим обогащением бедной алюминиевой руды [5]. Практическое применение кислотных методов переработки выявило ряд существенных недостатков. В частности, для успешной переработки сырья необходимо дорогостоящее оборудование, выполненное из кислотостойких материалов, существенные затраты также связаны и с приобретением самих кислот, расход которых в ходе производственного процесса довольно велик. Применение кислотных способов ограничено следующими причинами: трудностью отделения кремнеземистого шлама от кислых растворов солей; сложностью очистки солей алюминия от железа; трудностью регенерации кислоты и применением кислотостойкой аппаратуры [5].

В последнее время принимает все большее развитие переработка минерального сырья фторидными методами. Еще недавно фториды использовали, в основном, в атомной промышленности для производства гексафторида урана, а в настоящее время крупнейшей областью использования фторидных технологий является производство фторполимеров. Широкое внедрение фторидных технологий в производство возможно только с развитием концепции замкнутого фторидного цикла, где фториды будут являться реагентом, в среде которых проходит химический процесс с исключением их расхода. Особенно выгодно использовать такой подход в процессах переработки минерального полиметаллического сырья, которое является основой отечественной промышленности. Фторидные технологии позволяют расширить ассортимент и глубину извлечения ценных компонентов из полиметаллических руд и привлечь инвестиции в данный сектор. Условием рентабельности фторидных технологий является использование фтора и фтороводорода в чистом виде, или в виде более технологичного фторида и бифторида аммония [6].

Физико-химические основы процессов переработки минерального сырья с помощью фторидов аммония заключаются в различии свойств фторметаллатов аммония. Как правило, некоторые фториды являются летучими и при нагревании испаряются или сублимируются, отделяясь от основной массы. Другие фториды являются растворимыми и могут выщелачиваться из массы, подвергнутой фторированию. Некоторые фториды подвергаются пирогидролиту или имеют различные рН осаждения. Таким образом, после фторирования в расплаве фторида аммония получают смесь фторидов и фторметаллатов аммония. Варьируя различиями в физико-химических свойствах фторидов и фторметаллатов аммония можно подобрать режимы для полного разделения минеральной смеси на индивидуальные компоненты [7].

В основе фтороаммонийного цикла лежит возможность регенерации фторирующего агента. Доказано, что использование фторидов аммония позволяет вовлечь в химический передел сложновоскрываемые, спекшиеся силикатные породы и шлаки многих производств. Возможность полной регенерации фторидов аммония предопределяет высокие экономические показатели технологии. Развитие процессов фторирования осуществляется по пути совершенствования реакций с участием фтора, фтористого водорода и фтористоводородной кислоты, применения разнообразных методов физической активации реакций фтора и газообразных фторидов [6]. Однако в горно-металлургической практике Украины сравнительно малое внимание уделяется таким в общем уже традиционным фторирующим реагентам, как гидродифторид аммония (NH_4HF_2).

Гидродифторид аммония в обычных условиях представляет собой твердое вещество, плавящееся при низкой температуре и обладающее довольно высокой реакционной способностью, которая может превосходить свойственную безводному фтористому водороду и фтористоводородной кислоте. Довольно широко исследованы реакции гидродифторида аммония с оксидами, сложными оксидами, металлатами, некоторыми природными минералами, с оксидными рудами и концентратами. Сравнительно интенсивно проводятся разработки фторидной технологии переработки ильменитовых и цирконовых концентратов. В меньшей степени изучены реакции гидродифторида аммония с хлоридами металлов и простыми веществами [8]. Особое внимание уделяется фторидным технологиям вскрытия алюмосиликатного и силикатного сырья с получением промпродуктов $(NH_4)_2SiF_6$, $(NH_4)_3AlF_6$. В последнее время на базе Амурского научного центра ДВО РАН получила развитие фторидная

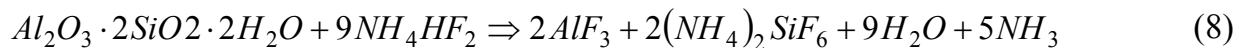
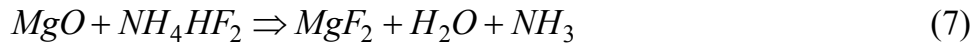
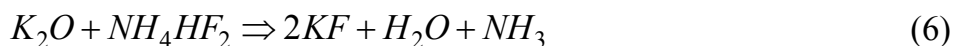
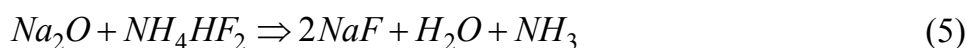
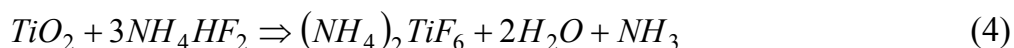
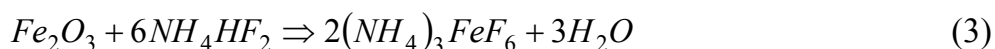
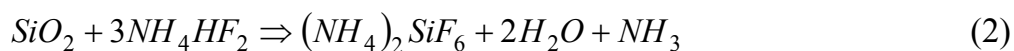
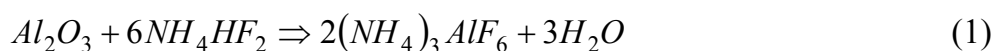
технология химико-металлургического извлечения глинозема, кремнезема и других полезных компонентов с применением фторирующих реагентов – гидродифторида (NH_4HF_2) и фторида (NH_4F) аммония [9]. Указанные реагенты в отличие от фтора и фтористо-водородной кислоты при нормальных условиях не представляют существенной экологической опасности.

Задачей исследования являлась проверка фторидной технологии переработки алюмосиликатов на примере каолина Положского месторождения Запорожской области с целью комплексного извлечения глинозема, кремнезема и других компонентов.

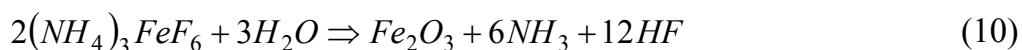
Экспериментальная часть. Исследовали каолин состава, %: 44,74 SiO_2 ; 37,4 Al_2O_3 ; 1,28 CaO ; 1,06 Fe_2O_3 ; 0,83 TiO_2 ; 0,47 MgO ; 0,37 K_2O ; п.п.п. – 14,05.

В качестве фторирующего реагента использовали бифторид аммония NH_4HF_2 . При фторировании каолина происходят следующие реакции:

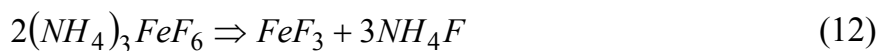
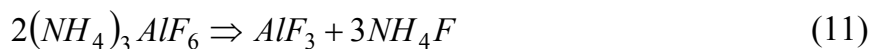
– реакции спекания:



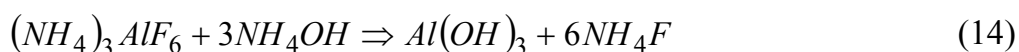
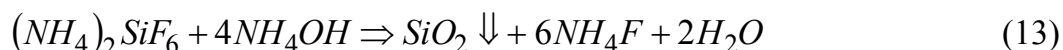
– реакции пирогидролиза:



– реакции термообработки:



– реакции гидролиза:



– реакции регенерации реагентов:



Спекание осуществляли при температуре 170...220 °С. Пирогидролиз с получением глинозема [10] выполняли в температурном интервале 350...700 °С, сублимацию с «сухим» разделением соединений алюминия и кремния – при температуре 350...400 °С. Получение аморфного кремнезема [11] проводили путем гидролиза гексафторсиликата аммония в водно-щелочном растворе при температуре 30...90 °С по реакции (13) при pH = 8...9.

Прокаливание аморфного кремнезема и кальцинацию глинозема осуществляли в муфельных электропечах при 700...1100 °С.

Из глинозема методом электролитического восстановления можно получать первичный алюминий, а из кремнезема – поликристаллический кремний.

Применяемые дополнительные компоненты легко восстанавливаются с отсутствием твердых, жидких и газообразных отходов, что обеспечивает замкнутость цикла производства.

Для оценки возможности протекания этих реакций – перед проведением экспериментальных работ – был проведен термодинамический анализ. С использованием таблиц стандартных величин [12,13] определяли ΔG , ΔH реакций при различных температурах.

Самые большие (по абсолютной величине) отрицательные значения энергии Гиббса были получены для реакций взаимодействия каолинита с бифторидом аммония (рис. 1). Установлено, что с ростом температуры значения энергии Гиббса реакции (8) возрастают от $\Delta G_{273} = -144,748$ до $\Delta G_{973} = -1663,7$ кДж/моль, что указывает на наиболее высокую термодинамическую вероятность взаимодействия с NH_4HF_2 при нагревании, в первую очередь, каолинита.

Степень превращения каолинита по объему выделившегося аммиака и по массе полученного спека соответственно равна 95,59 и 95,88 % (рис. 2). Это свидетельствует о высокой степени превращения каолина по фторидной технологии, однако спекание проводили без перемешивания смеси, что, по-видимому, снизило полученные результаты. Сквозная степень извлечения SiO_2 из каолина в наших экспериментах составила 84,8...94,8 %. Потери SiO_2 имеют место во время спекания, а также связано с полнотой сублимации и отмывки $SiO_2 \cdot nH_2O$. Получаемый продукт обладает высокой степенью чистоты (98,23 %)*. Вскрытие SiO_2 из спека аммиачным способом показало возможность отделения SiO_2 из раствора $(NH_4)_2SiF_6$. Степень извлечения Al_2O_3 из каолина составила 84,8 %.

* Анализ выполняли в аналитической лаборатории Государственного научно-исследовательского и проектного института титана

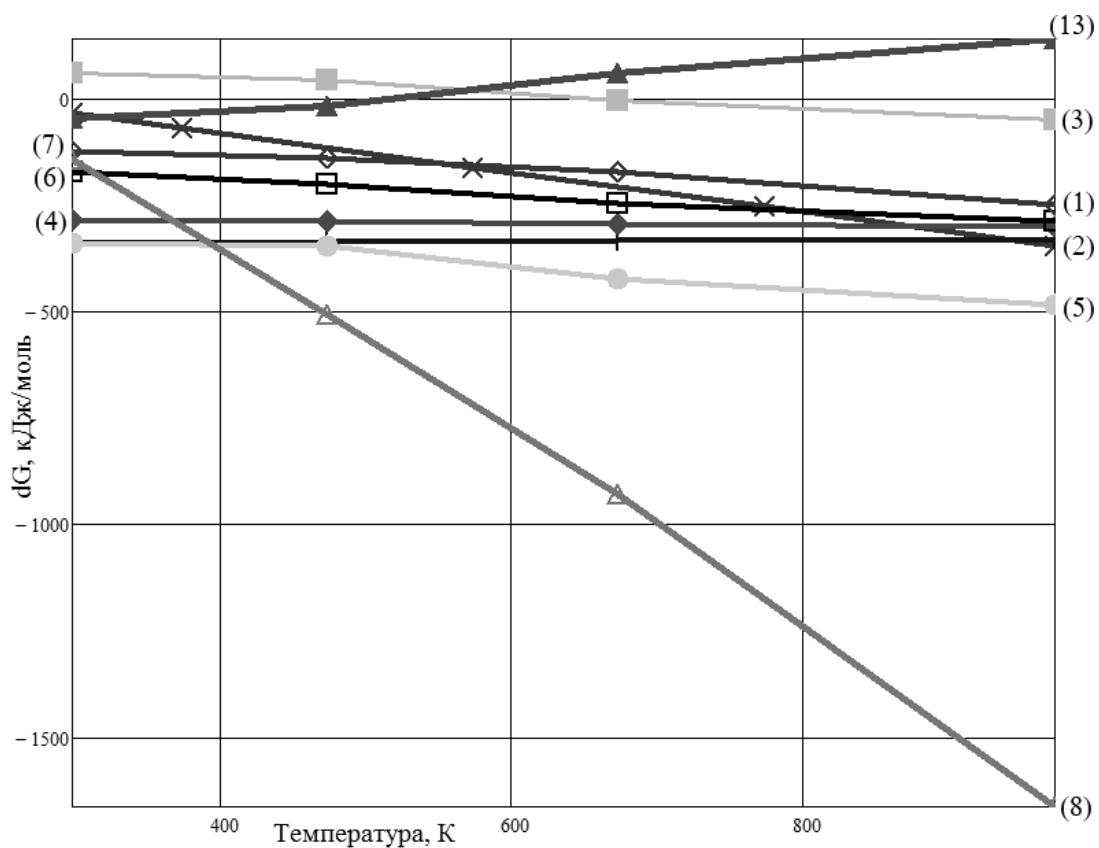


Рисунок 1 – Изобарно-изотермический потенциал реакций (1)-(8) и (13)

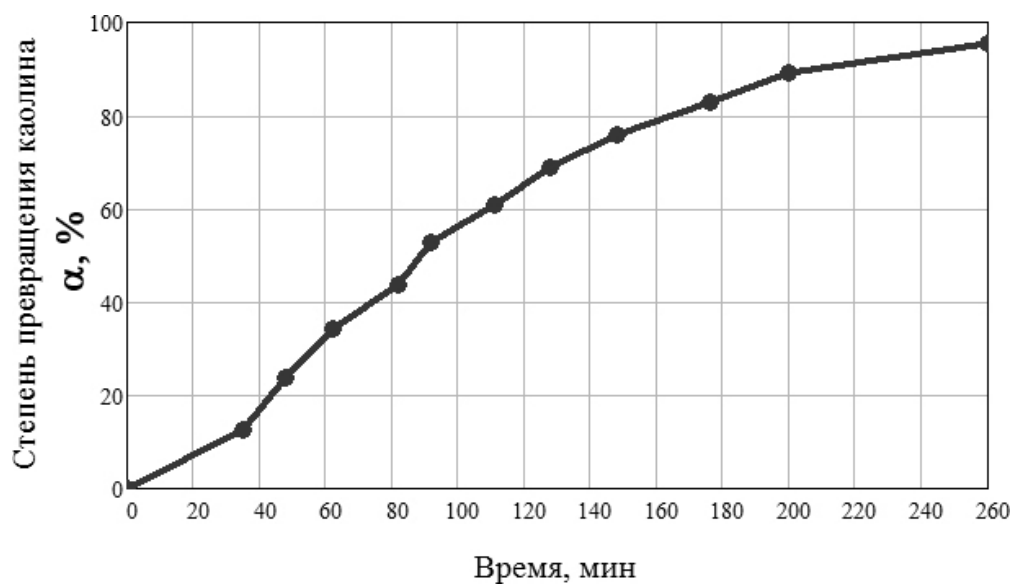


Рисунок 2 – Зависимость степени извлечения SiO_2 из каолина от длительности взаимодействия с обратными растворами

По итогам проведенных экспериментов было разработано аппаратное оформление основных стадий технологической схемы получения диоксида кремния и оксида алюминия из каолина Положского месторождения (рис. 3).

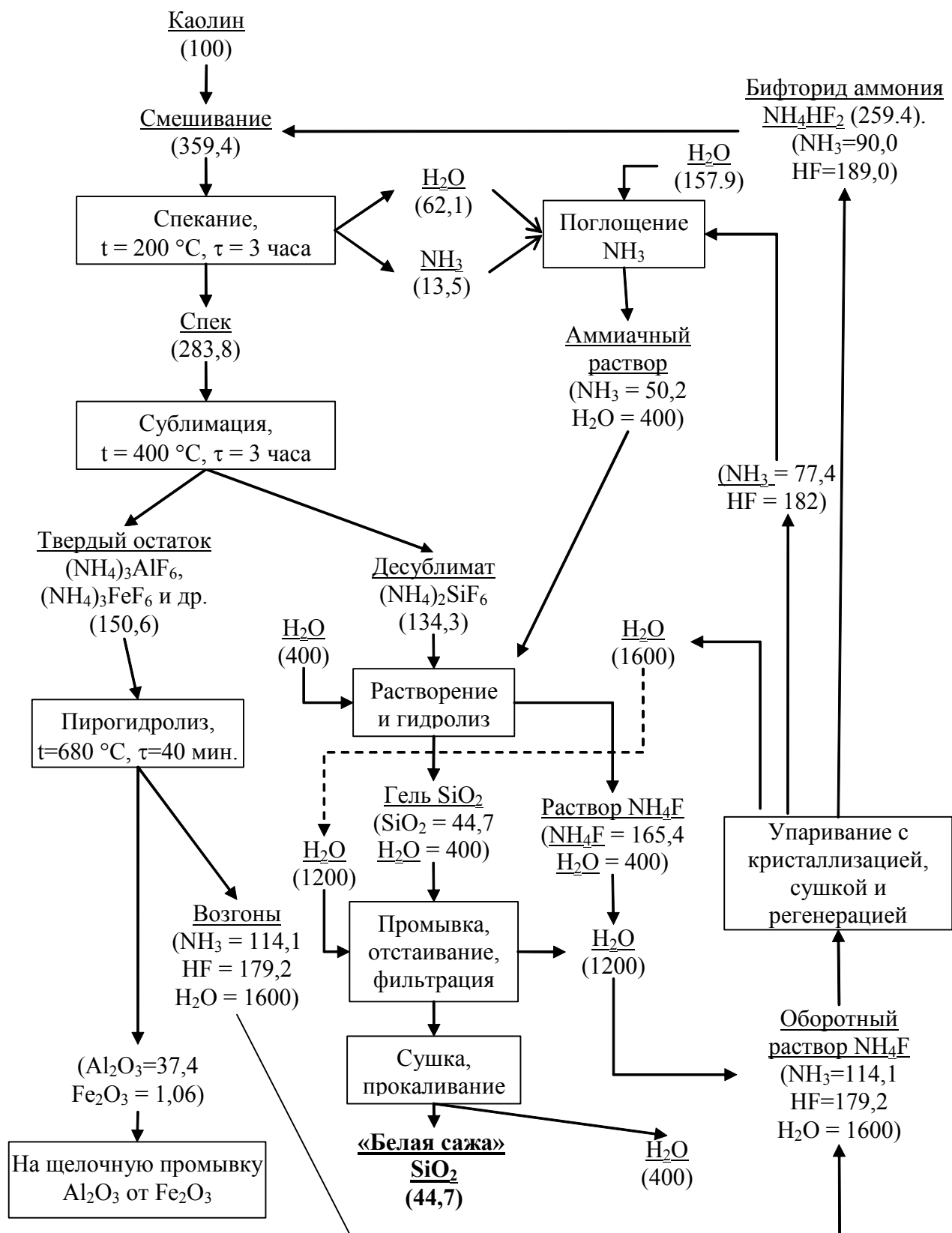


Рисунок 3 – Упрощенная блок-схема переработки каолина с получением SiO_2 (белая сажа) и глинозема по фторидной технологии

В технологический процесс включены следующие операции: обескремнивание, спекание, утилизация гексафторсиликата аммония методом десублимации, пирогидроллиз, а также регенерация фторирующего агента – бифторида аммония. Основными достоинствами данной схемы являются:

– выделение в процессе обескремнивания каолина гексафторсиликата аммония, который также является товарным продуктом.

– получение аммиачным гидролизом каолина соединения $(NH_4)_2SiF_6$, из которого выделяют особо чистый оксид кремния сорта «белая сажа», широко используемый в различных областях промышленности и микроэлектроники.

– экологичность производства: в процессе переработки каолина по данной схеме удастся избежать образования больших количеств ядовитого газа SiF_4 , который требует специальных условий переработки;

– возможность регенерации фторирующего агента, что существенно снижает затраты производства;

Предлагаемая технология получения диоксида кремния и оксида алюминия позволит получать готовые продукты с содержанием не менее 95 % полезного компонента и достаточно низкой себестоимости.

Выводы.

1. Предложенная технология фторидной металлургии при комплексной переработке каолинов может конкурировать с широко применяемым процессом получения глинозема из бокситовых руд способом Байера. Новый метод также применим для извлечения глинозема из низкокачественных высококремнистых бокситов и алюмосиликатных пород (анортозитов, нефелиновых сиенитов, сынныритов и др.).

2. Разработанную технологию комплексной переработки небокситовых руд можно реализовать на стандартном опытно-промышленном и промышленном оборудовании с незначительной реконструкцией. Замкнутая технологическая схема комплексной переработки обеспечивает высокую степень извлечения алюминия, кремния и других полезных компонентов, а также гарантирует экологическую безопасность окружающей среды [14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сажин В. С. Новые гидрохимические способы комплексной переработки алюмосиликатов и высококремнистых бокситов / В. С. Сажин. – М.: Металлургия, 1988. – 213 с.
2. Еремин Н. И. Процессы и аппараты глиноземного производства / Н. И. Еремин, А. Н. Наумчик, В. Г. Казаков. – М.: Металлургия, 1980. – 359 с.
3. Лайнер А. И. Производство глинозема / А. И. Лайнер. – М.: Металлургия, 1978. – 344 с.
4. Киселев И. М. Производство глинозема и химических продуктов при совместном спекании мариуполитов и каолиновых концентратов / И. М. Киселев // Цветная металлургия. – 1969. – № 16. – С. 35-37.
5. Производство глинозема: справочник. – М.: Металлургия, 1970. – 318 с.
6. Андреев А. А. Фтораммонийные технологии в переработке минерального сырья / А. А. Андреев, А. Н. Дьяченко // Фторидные технологии: сб. тез. докл. всерос. научн.-практ. конф. – Томск: ТГПУ, 2009. – С. 87.
7. Андреев А. А. Фториды аммония в технологии переработки минерального сырья / А. А. Андреев, А. Н. Дьяченко, Р. И. Крайденко // Там же. – С. 15.
8. Горячева Т. В. Разработка методов синтеза фторидов металлов IV с помощью гидродифторида аммония: дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 05.17.05 / Горячева Татьяна Валентиновна. – М.: 2002. – 129 с.
9. Эффективные технологии для переработки небокситовых руд / В. С. Римкевич, Ю. Н. Мавловский, С. А. Богидаев [и др.] // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2008. – № 2. – С. 34-40.
10. Пат. 2171226 РФ. Способ получения глинозема / Моисеенко В. Г., Римкевич В. С. – Оpubл. 2001.

11. Заявка 2004110338 РФ. Способ переработки кремнесодержащего сырья / Рымкевич В. С., Маловицкий Ю. Н., Демьянова Л. П. – Оpubл. 2004.
12. *Киреев В. А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В. А. Киреев. – М.: Химия, 1970. – 520 с.
13. *Браун М.* Реакции твердых тел / М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей. – М.: Мир, 1983. – 359 с.
14. Исследование процессов комплексной переработки небокситовых руд Дальневосточного региона России / В. С. Рымкевич, Ю. Н. Маловицкий, Л. П. Демьянова [и др.] // Тихоокеанская геология. – 2006. – Т. 25. – № 3. – С. 66-74.

Стаття надійшла до редакції 30.06.2010 р.

Рецензент, проф. Г.О. Колобов