

Ю.П. Насекан, профессор, к.т.н.

И.Ф. Червонный, зав. кафедрой, д.т.н., профессор

В.П. Коляда, доцент, к.х.н.

Е.В. Мезенцева, аспирант

## О ГИДРОХИМИЧЕСКОМ ВСКРЫТИИ КРЕМНЕЗЕМА ИЗ КАОЛИНА ФТОРИДНЫМ МЕТОДОМ

*Запорожская государственная инженерная академия*

Наведено результати кінетичних досліджень гідрохімічного фторування као-ліну. Розроблено методику, що дозволяє провести фторування каолінової пульпи за стандартних умов відпрацюванням розчином біфториду амонію.

Приведены результаты кинетических исследований гидрохимического фторирования каолина. Разработана методика фторирования каолиновой пульпы в стандартных условиях отработанным раствором бифторида аммония.

*Введение.* Эффективность применения фторидной технологии для обескремнивания алюмосиликатных материалов была показана на примере вскрытия кремнезема из каолина Пологовского месторождения с использованием фторирующего реагента  $NH_4HF_2$  – бифторида аммония (БФА) [1]. Фторирование проводили путем термической обработки сухой каолин-бифторидной смеси при разных температурных режимах (от 200 до 700 °С), соответствующих этапам спекания, сублимации, термического разложения и пирогидролиза. Каждый из этапов характеризуется своими температурными параметрами и требует отдельного исследования. Обязательной начальной стадией термохимической обработки является спекание каолин-бифторидной смеси, которое осуществляли при температуре  $\approx 200$  °С в течение трех часов. На стадии спекания происходило превращение кислородсодержащих составляющих каолина во фторидные соединения. Степень превращения каолина определяли по изменению массы спека и по массе кремнезема, получаемого из раствора спека, после проведения аммиачного гидролиза. Реакция аммиачного гидролиза оказалась ключевой в процессе обескремнивания. Она основана, во-первых, на избирательной способности гексафторосиликата аммония растворяться в воде, а во-вторых, на специфической особенности комплекса подвергаться гидролизу при действии на него гидроксида аммония с образованием диоксида кремния – «белой сажи». С практической точки зрения значение имеют как сам комплекс – гексафторосиликат аммония, так и выделяемый из него диоксид кремния.

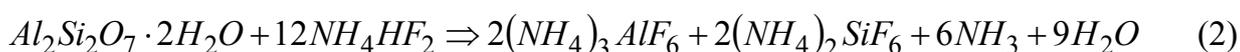
В литературе имеются данные о высокой прочности гексафторидных комплексов [2], а, следовательно, их образование с большой вероятностью можно ожидать не только в безводной среде, но и в растворе, например, растворе каолиновой пульпы. Действительно, предварительными опытами установлена возможность фторирования водного раствора пульпы. Реакция идет в обычных условиях, даже без перемешивания реакционной смеси, однако при комнатной температуре почти полное превращение кислородсодержащих составляющих каолина во фторидные соединения наблюдается только на третьи сутки. На практике продолжительность гидрохимического фторирования можно уменьшить путем применения непрерывного перемешивания раствора каолиновой пульпы с возможным подогревом реакционной смеси. Кроме того, при параллельном проведении технологий гидрохимического и термического фторирования и полной утилизации оборотных вод,

полученных после термохимической обработки сухой каолин-бифторидной смеси, появляется возможность их использования напрямую при гидрохимическом фторировании каолиновой пульпы.

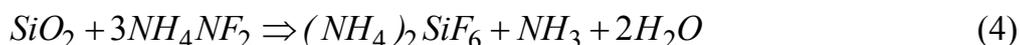
Для проведения гидрофторирования представляет интерес изучение возможности применения в качестве фторирующего реагента не чистого БФА, а продукта его использования, получаемого от термической обработки каолина в виде оборотной воды.

*Постановка задачи эксперимента.* Задачей эксперимента является исследование взаимодействия каолиновой пульпы с оборотным раствором аммоний-фторид-гидрофторидной смеси кинетическим методом, позволяющего по степени превращения каолина определить оптимальные условия проведения гидрохимического фторирования.

*Основная часть исследований.* Реакционноспособным ядром каолина является каолинит состава  $Al_2Si_2O_7 \cdot 2H_2O$ . Теоретически процесс фторирования каолинита фторидом и гидрофторидом аммония можно описать при помощи реакций:



Представлялось интересным определить термодинамическую вероятность протекания реакций (1) и (2), однако сведения о функциях образования  $(NH_4)_3AlF_6$  и  $(NH_4)_2SiF_6$  в литературе не обнаружили. Рассчитывали их косвенно, используя данные термодинамических исследований, которые проводили для реакций фторирования некоторых оксидов, в том числе глинозема и кремнезема российские ученые [3,4]. Как известно,  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  являются основными составляющими каолина, их фторирование описывают схемами реакций:



Исходя из термодинамических параметров реакций (3) и (4), определяли стандартные значения энтальпии и энергии Гиббса гексафторидов алюминия и кремния, а используя справочные данные [5], вычисляли указанные параметры и  $\lg K_p$  реакций фторирования каолинита (1) и (2). Результаты проведенных расчетов приведены в табл. 1.

**Таблица 1** – Термодинамические параметры реакций фторирования

Реакция	Реагент	$\Delta H_{XP}^0$ , кДж	$\Delta G_{XP}^0$ , кДж	$\lg K_p$
1	$NH_4F$	-32919,7	-31686,2	5560,5
2	$NH_4HF_2$	-39006,8	-31954,4	5607,6
3	$NH_4NF_2$	-345,7	-340,4	135,2
4	$NH_4HF_2$	-104,4	-34,4	13,9

Как показывают расчеты, обе реакции являются экзотермичными и сопровождаются выделением значительного количества теплоты (действительно, при смешении каолиновой пульпы с раствором фторирующего реагента наблюдается заметное разогревание реакционной смеси). Изобарные потенциалы обеих реакций много меньше нуля, следовательно, в стандартных условиях фторирование каолинита термодинамически вероятно, что подтверждено и опытами по фторированию каолиновой пульпы.

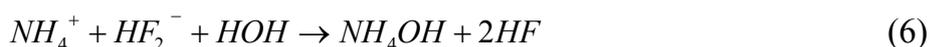
В качестве фторирующего реагента использовали отработанный водный раствор БФА, собранный после различных этапов термохимической обработки сухого каолина. Для выяснения закономерностей гидрохимического фторирования определяли

качественный состав применяемой смеси и ее количественные характеристики: молярность  $C_M$ , массовую долю  $\omega$ , плотность  $\rho$ , pH отработанного раствора. Рассматривали также сравнительные возможности составляющих каолина к комплексообразованию и растворимость в воде продуктов фторирования.

При проведении качественного анализа оборотной воды были обнаружены ионы аммония  $NH_4^+$  и фторида  $F^-$ , идентифицировать ионы гидрофторида  $HF_2^-$  не удалось.

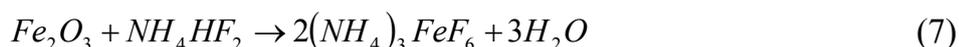
Количественный состав отработанного оборотного раствора определяли титриметрически. Так, концентрацию катионов аммония устанавливали формальдегидным методом [6], а фторид ионов – при помощи реакций метода Пенфильда – методом ацидометрического титрования [7]. Молярная концентрация по фториду для отработанного раствора составляет  $\sim 2M$ , по катиону аммония  $\sim 2M$ , что отвечает соотношению  $NH_4^+ : F^- = 1 : 1$ , то есть составу фторирующего реагента типа фторида аммония с массовой долей  $\omega$  по фтору 5,7 % при плотности раствора, определенной при помощи ареометра, равной  $\rho = 1,317 \text{ г/см}^3$ .

В растворе оборотной смеси содержатся как нейтральные молекулы  $NH_3^0$ ,  $NH_4OH^0$ ,  $HF^0$ , так и ионы  $NH_4^+$ ,  $F^-$ ,  $HF_2^-$ , то есть в нем наблюдается сложная система равновесий, которые можно описать с помощью реакций гидролиза:



Характерно, что pH такой смеси не зависит от концентрации растворенных в ней солей, а зависит только от силовых показателей слабого основания и слабой кислоты и соответствует значению 6,225. Кроме того, такая смесь ведет себя как буферный раствор со слабо выраженной кислотной функцией. Практически измеренное значение  $pH_{np}$  оборотного раствора  $\sim 6,25$ , что хорошо согласуется с расчетным значением  $pH = 6,225$ . Таким образом, гидрохимическое фторирование каолина вынужденно ведут в слабокислой среде, которая мало способствует разрушению кристаллической структуры каолинита. В стандартных условиях реакция имеет длительный индукционный период, по-видимому, превращение каолинсодержащих кислородных связей во фторидные характеризуется высоким уровнем энергии активации. Однако, по мере разрушения кристаллической решетки каолинита, степень превращения каолина постепенно увеличивается, достигая максимального значения на третьи сутки.

Одной из важнейших особенностей фторирования является образование фторидных комплексов. В продуктах фторирования, наряду с гексафторидными комплексами алюминия (реакция 3) и кремния (реакция 4), наблюдается образование гексафторометаллатов железа (реакция 7) и титана (реакция 8):



Аммонийные соли гексафторометаллатов – комплексов алюминия, железа и титана, как правило, нерастворимы, что отличает их от гексафторосиликата аммония, хорошо растворимого в воде комплекса. Образование гексафторидов наблюдается как в растворе, так и при спекании, что объясняется их необычайно высокой прочностью. Константы нестойкости гексафторометаллатов [2], растворимость в воде некоторых аммонийных комплексных солей [2], а также энергии Гиббса [3,4] образования комплексов из оксидов для реакций (3), (4), (7) и (8) приведены в табл. 2.

**Таблица 2** – Количественные характеристики некоторых гексафторидов

Комплекс	$K_{нест}$	$\Delta G_{298,XP}^0$ , кДж	Растворимость в воде
$(NH_4)_3AlF_6$	$2,14 \cdot 10^{-21}$	-340,4	не растворим
$(NH_4)_3FeF_6$	$7,94 \cdot 10^{-17}$	-287,6	не растворим
$(NH_4)_2TiOF_4$	$4,17 \cdot 10^{-21}$	+58,7	не растворим
$(NH_4)_2SiF_6$	-	-34,4	растворим

Из приведенных данных следует, что при фторировании пульпы в стандартных условиях наблюдаются гетерогенные процессы превращения оксидов алюминия и железа [реакции (3),(7)] во фторидные комплексы. Комплекс титана [реакция (8)] образуется только при спекании, при температуре  $\approx 200$  °С. Таким образом, наряду с диоксидом титана, в шламе накапливаются не растворимые в воде гексафториды алюминия и железа, и, как показали предварительные опыты, их ионы в растворе над осадком не были обнаружены.

Следует обратить внимание на характерные особенности гексафторосиликата аммония. Получение комплекса описывают уравнением реакции (4), для которой  $\Delta G_{298,XP}^0 = -34,4$  кДж [4], что объясняет возможность фторирования кремнезема в стандартных условиях. Действительно, в растворе пульпы наблюдается образование  $(NH_4)_2SiF_6$ , который, в отличие от фторометаллатов, переходит в раствор: с повышением температуры растворимость комплекса резко увеличивается с 18,6 (20 °С) до 60,0 г на 100 г воды (100 °С) [2]. Образование комплекса  $(NH_4)_2SiF_6$  происходит во времени и, поскольку это гетерогенный процесс, реакция характеризуется длительным индукционным периодом, достигая максимальной степени превращения каолина только на третьи сутки.

Интересно отметить, что в режиме спекания каолина с БФА образование комплекса завершается при температуре 200 °С, а при температуре  $\sim 400$  °С – наблюдается его сублимация [8], однако, после завершения любого из режимов фторирования, продукт реакции в обязательном порядке переводят в раствор для вскрытия кремнезема аммиачным методом.

По окончании гидрохимического фторирования получаемую смесь разделяли фильтрованием либо центрифугированием, при этом в осадке шлама скапливаются нерастворимые фториды магния и кальция, диоксид титана и гексафторометаллаты алюминия и железа, а в растворе декантат переходит фторид калия и гексафторосиликат аммония. Далее раствор  $(NH_4)_2SiF_6$  исследовали на извлечение кремнезема. Учитывая влияние температуры на растворимость комплекса, вскрытие кремнезема проводят при температуре  $\sim 90$  °С при рН 8...9 по известной реакции аммиачного гидролиза:



Таким образом, реакция (9), называемая реакцией получения «белой сажи», является ключевой в технологии фторирования, поскольку используется для вскрытия кремнезема из раствора гексафторосиликата на любой из стадий, связанных с получением аммонийного фторокомплекса кремния.

Гидрохимическое фторирование проводили отработанным обратным раствором для каолина с составом, приведенным в табл. 3.

**Таблица 3** – Состав исследуемого каолина

Оксид	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$CaO$	$Fe_2O_3$	$FeO$	$MgO$	$Na_2O$
Содержание, %	44,74	37,4	1,28	1,06	0,83	0,47	0,37

Материальный баланс рассчитывали с учетом содержания оксидов и реакций их превращения в соответствующие фтористые продукты:  $(NH_4)_2SiF_6$ ,  $(NH_4)_3AlF_6$ ,  $(NH_4)_3FeF_6$ ,  $MgF_2$ ,  $CaF_2$ ,  $KF$ . Согласно расчету, 100 г каолина соответствуют 4,542 моль фторид-ионов, что отвечает эквимольному составу реакционной смеси.

Для кинетических исследований использовали эквимольный состав, получаемый путем смешения 5 г каолина с 115 мл 2М оборотного раствора. Скорость реакции фторирования оценивали по степени вскрытия кремнезема. С этой целью на определенной минуте от начала смешивания отбирали аликвотную часть раствора фильтрата, который анализировали на содержание в нем диоксида кремния двумя методами - гравиметрическим и объемным.

Степень вскрытия кремнезема определяют как

$$\alpha = \frac{m_{SiO_2}^{np}}{m_{SiO_2}^{meop}} \cdot 100\% , \quad (10)$$

где  $m_{SiO_2}^{np}$  – масса гравиметрической формы кремнезема или масса, рассчитанная по результатам титрования с использованием соотношения:  $m_{SiO_2}^{np} = V_{HCl} \cdot T_{HCl/SiO_2}$ , г;  $V_{HCl}$  – объем 0,1 н. раствора  $HCl$ , затраченного на титрование, мл;  $T_{HCl/SiO_2}$  – титр 0,1н. раствора  $HCl$  по кремнезему, г/мл;  $T_{HCl/SiO_2} = 0,0015$ ;  $m_{SiO_2}^{meop}$  – масса кремнезема, содержащаяся в 20 мл аликвотной части анализируемого раствора (при определении гравиметрическим методом численно равна 0,3890 г) или в 1 мл аликвотной части исследуемого раствора (при определении объемным методом, численно равна 0,0195 г).

Результаты определения степени вскрытия кремнезема представлены в табл. 4.

Из сравнения полученных данных следует, что реакция гидрохимического фторирования каолина действительно возможна. Однако недостатком метода является его продолжительность – почти полное извлечение кремнезема, при действии на него эквимольного количества фторирующего реагента, наступает только к концу третьих суток. При исследовании влияния избыточного количества оборотной смеси наблюдали увеличение степени вскрытия кремнезема из раствора фильтрата. Извлечение достигало максимального значения при 10 %-ом избытке фторирующего реагента и далее оставалось неизменным.

**Таблица 4** – Кинетика гидрохимического фторирования каолина

Метод определения	$t$ , мин	30	60	120	180	300	2880
гравиметрический	$m_{SiO_2}^{np}$ , г	0,05	0,08	0,12	0,15	0,20	0,29
	$\alpha$ , %	12,90	20,60	30,90	38,60	51,40	74,60
титриметрический	$V_{HCl}$ , мл	1,70	3,00	5,20	7,20	9,30	10,50
	$m_{SiO_2}^{np}$ , г	0,0026	0,0048	0,0078	0,0108	0,0140	0,0158
	$\alpha$ , %	13,10	23,10	40,00	55,50	71,50	80,70

Для оптимизации процесса гидрохимического фторирования необходимо:

- проводить фторирование при рН = 6,25 и комнатной температуре;
- для увеличения степени вскрытия кремнезема использовать 10 %-й избыток фторирующего реагента;

- с учетом фактора времени отводить на фторирование не менее трех суток;
- для интенсификации процесса предусмотреть перемешивание пульпы.

#### *Выводы.*

1. Термодинамическим анализом доказано, что гидрохимическое фторирование каолина вероятно; равновесия реакций взаимодействия каолинита, оксидов алюминия и кремния с гидрофторидом аммония, полностью смещены в сторону продуктов.

2. Показано, что при фторировании пульпы обратным раствором, получаемым в результате термохимической обработки продуктов фторирования каолина, в раствор фильтрата избирательно переходит только гексафторидный комплекс кремния.

3. Кинетическим методом установлено, что почти полное извлечение кремния из раствора каолина в виде комплекса при комнатной температуре наступает на третьи сутки, а степень вскрытия кремнезема в виде «белой сажи», полученной методом аммиачного гидролиза, достигает ~ 80 % через 48 ч гидрохимического фторирования.

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Перспективы использования фторидной технологии для переработки небокситового сырья / Ю. П. Насекан, В. П. Коляда, Е. В. Мезенцева, Д. А. Листопад // *Металургія: наукові праці ЗДІА. – Запоріжжя: ЗДІА, 2010. – Вип. 22. – С. 31-39.*
2. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – [5-е изд.]. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
3. *Крайденко Р. И.* Фтораммонийное разделение многокомпонентных силикатных систем на индивидуальные оксиды: автореф. дисс. на соискание уч. степени канд. хим. наук: спец. 05.17.02 «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов» / Р. И. Крайденко. – Томск, 2008. – 21 с.
4. *Демьянова Л. П.* Фторидный способ переработки кварцосодержащего сырья Приамурья с получением высококремнистых продуктов: дис. канд. техн. наук: 05.17.11 / Демьянова Лариса Петровна. – Томск, 2009. – 123 с.
5. *Карапетьянц М. Х.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. – М.: Химия, 1968. – 470 с.
6. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических веществ. Ч. 2. / Г. Шарло. – М.: Химия, 1969. – 521 с.
7. *Технический анализ / К. И. Годовская, Л. В. Рябина, Е. Ю. Новик [и др.].* – М.: Высшая школа, 1987. – 464 с.
8. Изучение химико-металлургических процессов рациональной переработки алюмосиликатных и силикатных пород и техногенных отходов / В. С. Римкевич, Ю. Н. Маловицкий, Л. П. Демьянова, [и др.] // *Химическая технология.* – 2007. – Т. 8. – № 2. – С. 65-70.

Стаття надійшла до редакції 09.11.2010 р.

Рецензент, проф. В.П. Грицай