5. Попова А.Ю., Зайцева Н.В., Май И.В. Опыт методической поддержки и практической реализации риск-ориентированной модели санитарно-эпидемиологического надзора: 2014-2017 гг. // Гигиена и санитария. 2018. Т. 97. №1. С. 5-9.
6. Попова А.Ю., Зайцева Н.В., Май И.В., Кирьянов Д.А. Нормативно-правовые и методические аспекты интеграции социально-гигиенического мониторинга и риск-ориентированной модели надзора // Анализ риска здоровью. 2018. №1. С. 4-12.
7. Рахманин Ю.А., Леванчук А.В., Копытенкова О.И. Совершенствование системы социально-гигиенического мониторинга территорий крупных городов // Гигиена и санитария. 2017. Т. 96. №4. С. 298-301.

Римкевич В.С., Пушкин А.А., Гиренко И.В.

Эффективный метод комплексной переработки щелочных алюмосиликатов

*ФГБУН Институт геологии и природопользования Дальневосточного отделения
Российской академии наук
(Россия, Благовещенск)*

doi: 10.18411/lj-09-2019-47

idsp: lj-09-2019-47

Аннотация

Проведены пионерские исследования термодинамики и кинетики химических реакции спекания щелочных алюмосиликатов с гидроdifторидом аммония и получения летучего гексафторосиликата аммония с образованием нелетучего остатка, состоящего из гексафтороалюмината, гексафтороферрата аммония и других соединений. Из нерастворимого в воде гексафтороферрата аммония методом пирогидроллиза извлекается оксид железа, из которого путем выщелачивания соляной кислотой получают хлорид железа. Выявлены основные закономерности гидролиза растворимых фторидно-аммониевых солей и хлорида железа под действием аммиачной воды с образованием аморфного кремнезема, гидроксида алюминия и красного железистого пигмента. Получены данные по кальцинации гидроксида алюминия с образованием глинозема и приводятся условия получения фторида кальция. В результате разработан эффективный метод переработки нефелиновых концентратов с комплексным извлечением полезных компонентов.

Ключевые слова: щелочные алюмосиликаты, эффективный метод, комплексная переработка, кремнезем, глинозем, полезные компоненты.

Abstract

Pioneer investigations of thermodynamics and kinetics of chemical reactions of sintering of alkaline aluminosilicates with ammonium hydrodifluoride and of the receiving of volatile ammonium hexafluosilicate with formation of nonvolatile residue consisting from ammonium hexafluoroaluminate and hexafluoferrate and other compounds are carried out. It is extracted from nonsoluble ammonium hexafluoferrate by pyrohydrolysis the ferric oxide from what ferric chloride is received by leaking by chloric acid. It is disappeared the basic features of hydrolyzation of solvable ammonium fluorine salts and of ferric chloride under influence of ammonia water with the formation amorphous silica, aluminium hydroxide and red ferric oxide pigment. The data on calcination of aluminium hydroxide with the formation of alumina are received and conditions of receiving of calcium fluoride are adduced. It is results in the development of effective method of processing of nepheline concentrates with complex extraction of useful components.

Keywords: alkaline aluminosilicates, effective method, complex processing, silica, alumina, useful components.

Широко распространенные в природе щелочные алюмосиликатные породы и получаемые из них концентраты, являются практически неисчерпаемым источником глинозема, кремнезема, алюминия и других полезных компонентов. Применяемые технологические схемы (щелочная, кислотная и др.) извлечения глинозема и других соединений из щелочных алюмосиликатов [1, 2] отличаются сложностью и многостадийностью процесса, повышенными материальными и энергетическими затратами, и поэтому себестоимость глинозема получается выше себестоимости этого продукта, извлекаемого из высококачественных бокситов способом Байера.

В настоящее время получила развитие фторидно-аммониевая переработка силикатов, алюмосиликатов и другого сырья путем твердофазных реакций с гидродифторидом (NH_4HF_2) и фторидом (NH_4F) аммония, которые представляют собой в нормальных условиях экологически и технологически безопасные вещества [3, 4] и позволяют комплексно извлекать различные полезные компоненты из вышеуказанного сырья при значительном уменьшении материальных и энергетических затрат [5, 6].

Цель исследований – изучение физико-химических процессов обогащения щелочных алюмосиликатов и разработка инновационного метода комплексного извлечения полезных компонентов.

Материал и методы исследования

Перспективным сырьем для производства глинозема и алюминия являются нефелиновые концентраты из апатито-нефелиновых месторождений Хибин Кольского полуострова, на долю которых приходится 70 % всех запасов алюмощелочных сиенитовых руд России [7]. Крупные запасы нефелиновых руд сосредоточены в Восточной Сибири на Кия-Шалтырском, Горячегорском, Мухальском, Баянкольском и других месторождениях [8]. На базе разведанных запасов Кия-Шалтырского и Горячегорского месторождений работает Ачинский глиноземный комбинат (Красноярский край).

Большие запасы глиноземсодержащего сырья сосредоточены в Сыннырском (Северное Прибайкалье) и Сакунском (Читинская область) месторождениях, которые содержат калиевые алюмосиликатные руды – сынныриты [8]. Породы отличаются высоким содержанием K_2O (17-19 %) и могут рассматриваться как комплексное глиноземное и калиевое сырье. Качество сырья в обоих массивах примерно одинаковое, и горнотехнические условия месторождений благоприятны для разработки открытым способом. Для промышленного освоения наиболее благоприятен Сакунский массив, находящийся в нескольких километрах от Байкало-Амурской магистрали (БАМ), вблизи Удоканского месторождения. Сыннырский массив расположен в 70 км севернее трассы БАМа и для освоения менее доступен.

Объектами исследования являлись нефелиновый концентрат состава, мас. %: SiO_2 – 43,19; Al_2O_3 – 27,74; Fe_2O_3 – 4,1; TiO_2 – 0,57; Na_2O – 13,0; K_2O – 7,7; CaO – 2,12; MgO – 0,77; P_2O_5 – 0,08; п.п.п. – 0,63 производства ОАО «Апатит» (Мурманская область) и сынныриты состава, мас. %: SiO_2 – 53,75; Al_2O_3 – 21,50; Fe_2O_3 – 1,61; TiO_2 – 0,04; Na_2O – 0,72; K_2O – 18,45; CaO – 0,68; MgO – 0,30; P_2O_5 – 0,80; п.п.п. – 1,21 Сакунского массива (Читинская область). Нефелиновые концентраты по данным минералогического и рентгенофазового анализов состоят на 80 % по массе из нефелина ($\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$) и примесей микроклина ($\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$), эгирина ($\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$) и других минералов; сынныриты – до 65 % по массе из микроклина и ортоклаза ($\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$), более 20% кальсилита ($\text{K}[\text{AlSiO}_4]$) с примесью нефелина и других минералов.

Для переработки исходного сырья применялись гидродифторид аммония марки чда, аммиачная вода (NH_4OH) марки ч и соляная кислота (35 % HCl) марки хч. Комплексное обогащение проводили в специально изготовленных из нержавеющей

стали и тефлона приспособлениях для термической обработки, выщелачивания, кальцинации и восстановления дополнительных реагентов.

Исходное сырье, промежуточные фазы и конечные продукты исследовались химическим, рентгенофазовым, спектральным, электронно-микроскопическими и другими методами анализов, применяемыми в Аналитическом центре минералогеохимических исследований ИГиП ДВО РАН. Расчеты термодинамических параметров, констант скорости и энергии активации химических реакций осуществлялись с помощью программ, разработанных нами на основе приложения Microsoft Access 2007.

Результаты исследования и их обсуждение

Перед экспериментальными работами был проведен термодинамический расчет вероятности прохождения химических реакций комплексной переработки исходного сырья, которые протекают в сторону образования конечных продуктов (таблица). Спекание нефелинового концентрата и сыннырита с гидродифторидом аммония осуществлялось в температурном интервале 50 – 200 °С и описывается реакциями основных компонентов 1–6 (таблица). При температурах выше температуры плавления NH_4HF_2 (126,8 °С) взаимодействие происходит с максимальной скоростью, и при 200 °С за 3 ч достигается выделение аммиака более 98% от теоретически возможного. Выделяющиеся газообразные NH_3 и H_2O образуют аммиачную воду по реакции 16, которая поступает на стадии гидролиза (11, 12, 15).

По данным рентгенофазового и химического анализов, полученный порошкообразный спек состоит из гексафторосиликата $((\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6)$, гексафтороалюмината $((\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6)$, гексафтороферрата $((\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6)$ аммония и фторида кальция (CaF_2) . Термическая обработка полученного спека при температурах 350–550 °С в восстановительных условиях приводит к образованию нелетучего остатка, который по данным рентгенофазового анализа состоит из фторидов алюминия, железа и кальция. При термической обработке осуществляются реакции 7 и 8 с улетучиванием газообразного аммиака и HF , а остальные компоненты остаются в нелетучем остатке.

Таблица 1

Расчетные значения изменения энергии Гиббса (ΔG , кДж) для химических реакций переработки щелочных алюмосиликатов

	ΔG	-48,7	-19,1	20,3	59,7	99,2	138,6	217,5
12	$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 3\text{NH}_4\text{OH} = \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 6\text{NH}_4\text{F}$							
	ΔG	-43,0	-71,1	-108,5	-145,9	-183,3	-220,7	-258,1
13	$2(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_3\uparrow + 12\text{HF}\uparrow$							
	ΔG	797,3	608,4	356,5	104,6	-147,3	-399,2	-651,1
14	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$							
	ΔG	-40,0	-13,0	22,1	58,01	94,2	129,3	165,4
15	$2\text{FeCl}_3 + 6\text{NH}_4\text{OH} = \text{Fe}_2\text{O}_3\downarrow + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$							
	ΔG	-520,0	-528,0	-539,0	-551,0	-562,0	-573,0	-585,0
16	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH}$							
	ΔG	-9,6	-3,4	4,9	13,2	21,5	29,8	38,1
17	$\text{NH}_3 + \text{HF} = \text{NH}_4\text{F}$							
	ΔG	-93,0	-61,2	-18,8	23,6	66,0	108,4	150,8
18	$2\text{NH}_4\text{F} = \text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{NH}_3\uparrow$							
	ΔG	0,5	-12,0	-28,7	-45,4	-62,1	-78,8	-95,5
19	$\text{NH}_4\text{Cl} = \text{HCl}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$							
	ΔG	93,0	72,1	42,9	15,0	-13,1	-42,2	-70,3

В результате термической обработки при температурах выше 300 °С происходит сублимация летучего $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, что согласуется с выводами авторов [3, 6]. По экспериментальным данным температура 550 °С является наиболее благоприятной для обескремнивания, и через 25 мин масса нелетучего остатка составляет более 98% от теоретически возможной. Летучий $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ улавливается, а пары NH_3 и HF , выделяющиеся в результате разложения фторидно-аммониевых солей, взаимодействуют между собой с образованием NH_4F по реакции 17, при его выпаривании регенерируется NH_4HF_2 по реакции 18, поступающий в технологический процесс.

Электронно-микроскопические исследования показывают, что гексафторосиликат аммония состоит из микроразмерных пластин толщиной менее 100 нм, которые образуют кристаллические агрегаты волокнистой, пирамидальной и дендритовидной форм. По данным анализов гексафторосиликат аммония имеет высокую химическую чистоту – содержание примесей не превышает 10-4 – 10-5 мас.% (Al, Fe, Mg, Ca и другие).

Водный раствор гексафторосиликата аммония (3–33 мас.% $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$) взаимодействует с аммиачной водой (25 мас.% NH_3) при температурах 20–80 °С и pH = 8–9 по реакции 11. Образовавшийся осадок SiO_2 выдерживается не менее 1 ч, и затем путем фильтрования отделяется от раствора NH_4F , который поступает на дальнейшую переработку (реакция 18). В результате происходит синтез нанодисперсного аморфного кремнезема высокой химической чистоты (более 99,98 мас.% SiO_2). По данным анализа на атомно-силовом микроскопе SOLVER R-47 средний размер наночастиц составляет 17–89 нм и зависит от исходной концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и температуры опыта при заданном pH. Извлеченный аморфный кремнезем по техническим характеристикам соответствует высококачественным сортам «белой сажи» и аэросила [9].

Образовавшийся после сублимации нелетучий остаток подвергают выщелачиванию водой с удалением растворимых фторидов натрия и калия. Полученный нерастворимый осадок, состоящий по данным рентгенофазового анализа из AlF_3 , FeF_3 и CaF_2 , спекался с NH_4HF_2 при температуре 180 °С в течение 3 ч с образованием гексафтороалюмината и гексафтороферрата аммония по реакциям 9 и 10, при этом фторид кальция нового соединения не образует. После выщелачивания водой с удалением растворимого $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, извлекается концентрат, состоящий из гексафтороферрата аммония и CaF .

Далее в водном растворе (0,5–3 мас.% $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$) гексафтороалюминат аммония взаимодействует с аммиачной водой (25 мас.% NH_3) при температуре 20–80 °С до образования осадка гидроксида алюминия при $\text{pH} = 8\text{--}9$ по реакции 12, который выдерживался при заданной температуре не менее 1 ч. Затем осадок путем фильтрования отделялся от раствора фторида аммония, который поступал на стадию регенерации NH_4HF_2 .

В результате протекания процесса (реакция 12) происходило образование микрочастиц гидроксида алюминия с размерами фракций, по данным седиментационного анализа, от 1 до 10 мкм – 2–10%, от 10 до 50 мкм – 10–60%, микрочастицы крупнее 50 мкм – более 30% по массе. Химический и спектральный анализы микрочастиц гидроксида алюминия показали наличие в них минимального количества примесей (менее 10-1 мас.%), на дифрактограмме фиксируется кристаллическая фаза гиббсит ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

Затем гидроксид алюминия подвергался кальцинации при температуре 1100–1200 °С в течение 20–40 мин с получением кондиционного металлургического глинозема, содержащего, по данным рентгенофазового анализа 60–80% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 20–40% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. По данным химического и электронно-микроскопического анализов, полученный глинозем содержит 99,8 мас.% Al_2O_3 и следующие примеси (мас.%): SiO_2 – 0,02; Fe_2O_3 и TiO_2 – следы; CaO , MgO , Na_2O и K_2O не обнаружены, и соответствуют маркам Г0 и Г1.

Полученный после выщелачивания водой нерастворимый осадок, состоящий по данным рентгенофазового анализа из $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ и CaF_2 , подвергается пирогидролу при 550 °С в течение 3,5 ч с образованием оксида железа и фторида кальция по реакции 13. Газообразный аммиак и пары фтористого водорода улавливаются с образованием гидродифторида аммония, который поступает в начало технологического процесса.

Осадок после пирогидролу, состоящий по данным рентгенофазового анализа из Fe_2O_3 и CaF_2 , выщелачивают разбавленной соляной кислотой при температуре 50–60 °С и выдержке три часа по известной методике [5]. В результате образуется раствор хлорида железа (FeCl_3) по реакции 14, который отделяется путем фильтрования от нерастворимого в соляной кислоте осадка, состоящего из фторида кальция (флюорит).

Хлорид железа подвергается гидролизу в водных растворах под действием аммиачной воды (25 мас.% NH_3) при температурах 20–80 °С и $\text{pH} = 7\text{--}8$ по реакции 15 с образованием красного железистого пигмента (Fe_2O_3), который выпадает в осадок, выдерживается при заданной температуре не менее одного часа и отделяется путем фильтрования от хлорида аммония (NH_4Cl). В выпаривателе-кристаллизаторе из NH_4Cl регенерируются NH_3 и HCl по реакции 19, которые поступают в технологический процесс.

Применяемые дополнительные компоненты легко восстанавливаются с отсутствием твердых, жидких и газообразных отходов (реакции 16, 17, 18, 19), что позволяет многократно использовать их в технологическом процессе (рисунок). По аналогичной малоотходной технологической схеме перерабатываются сынныриты с комплексным извлечением различных полезных компонентов.

При комплексной переработке 100 кг нефелинового концентрата теоретически можно извлечь 43,19 кг аморфного SiO_2 , 27,74 кг Al_2O_3 , 4,10 кг Fe_2O_3 , 17,61 кг NaF , 9,5 кг KF , 2,95 кг CaF_2 и другие компоненты; из сыннырита извлекается до 19,5 кг KF .

Рисунок. Технологическая схема комплексной переработки щелочных алюмосиликатов

Гидроксид алюминия применяется при очистке воды, так как обладает способностью адсорбировать различные вещества, в медицине в качестве антацидного средства, как антипирен для подавления горения в пластиковых материалах, для производства металлургического и неметаллургического глинозема и в других отраслях промышленности. Глинозем широко используется для производства технического алюминия электролитическим способом, специальных видов керамики и электрокерамики, изготовления конструкционных и диэлектрических материалов для машиностроительной, энергетической и электронной отраслей промышленности. Аморфный кремнезем применяется в строительной, резинотехнической, медицинской и косметических отраслях промышленности, для производства полупроводникового кремния, основы оптоволоконного кабеля и других целей. Красный железоксидный пигмент предназначен для получения высококачественных красок и в производстве бумаги, резины, пластмасс и других продуктов. Фторид кальция является компонентом металлургических флюсов при плавке чугуна и стали, применяется для изготовления специальных стекол, керамики, оптических и лазерных материалов и других целей. Фториды натрия и калия используются в металлургии как составная часть электролитического расплава при извлечении алюминия, в процессе варки стекла, изготовлении эмалей, флюсов и других отраслях промышленности.

Заключение

Теоретически и экспериментально определены основные физико-химические особенности процессов обогащения щелочных алюмосиликатов под действием фторидов аммония, аммиачной воды и соляной кислоты и описаны термодинамика и кинетика реакций получения нанодисперсного аморфного кремнезема, гидроксида алюминия, глинозема, красного железистого пигмента и других полезных компонентов. Предложена малоотходная технологическая схема и разработан эффективный инновационный метод комплексной переработки нефелиновых концентратов, который позволит перерабатывать большие объемы исходного сырья в более экологически чистых и технологически безопасных промышленных условиях.

1. Матвеев В.А. Переработка нефелинового концентрата фосфорнокислотным методом // Химическая технология. 2008. № 7. С. 297-300.
2. Антропова И.Г., Алексеева Е.Н., Будаева А.Д., Доржиева О.У. Термохимическое обогащение ультракалиевого алюмосиликатного сырья (сыннырита) с использованием магнийсодержащих добавок природного происхождения // Обогащение руд. 2018. № 6(378). С. 14-19.
3. Римкевич В.С., Сорокин А.П., Гиренко И.В. Фторидная технология переработки кианитовых концентратов с комплексным извлечением полезных компонентов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2014. № 7. С. 137-147.
4. Wang W., Lu P., Han L., Zhang C., Su R., Yang C., Chen J. Diffusion behavior of ammonium group and its interaction mechanisms with intrinsic defects in fused silica. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. 2016, vol. 122. no 10, P. 929-937.
5. Римкевич В.С., Сорокин А.П., Пушкин А.А., Гиренко И.В. Технология комплексной переработки кальцийсодержащего алюмосиликатного сырья // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2017. № 4. С. 165-174.
6. Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А., Ситников П.В., Авраменко В.А. Извлечение редкоземельных элементов при гидродифторидном вскрытии лопаритового концентрата // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. Вып. 10. С. 1473-1479.
7. Мелентьев Г.Б., Делицын Л.М. Нефелин – уникальное минералого-химическое сырье XXI века: ресурсно-экологические проблемы и приоритеты их решения // Экология промышленного производства. 2004. № 2. С. 51–68.
8. Черкасов Г.Н., Прусевич А.М., Сухарина А.М. Небокситовое алюминиевое сырье Сибири. М.: Недра, 1988. 167 с.
9. Demyanova L.P., Rimkevich V.S., Buynovskiy A.S. Elaboration of nanometric amorphous silica from quartz-based minerals using the fluorination method. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2011. vol. 132. No 12. P. 1067-1071.