

УДК 622.374

ОБЕСКРЕМНИВАНИЕ ТОПАЗОВОГО КОНЦЕНТРАТА БИФТОРИДОМ АММОНИЯ

В.А. Андреев, А.С. Буйновский, А.А. Андреев*, А.Н. Дьяченко*

Северская государственная технологическая академия

*Томский политехнический университет

E-mail: diachenko@phtd.tpu.ru

Выбран фторирующий агент для процесса обескремнивания топазового концентрата, проведена оценка термодинамических потенциалов топаза, рассчитаны термодинамические вероятности реакций фторирования основных составляющих топазового концентрата. Приведены результаты исследования процесса обескремнивания концентрата бифторидом аммония методами термогравиметрии, РФА, микрофотографирования.

Перспективной современной керамической промышленности является создание конкурентоспособной продукции, как на основе традиционных сырьевых ресурсов, так и с привлечением нового, ранее неиспользуемого сырья. Разработка технологии получения легковесных муллитовых огнеупоров из природного топазового концентрата позволит удовлетворить спрос на отечественном рынке и существенно снизить затраты на производство муллитовой продукции. Муллит представляет собой алюмосиликат состава $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, устойчивый при температуре до 1700°C , обладающий рядом уникальных физико-химических свойств и являющийся одной из основных кристаллических фаз во многих керамических материалах [1]. Традиционно его получают методом твердофазных реакций (спеканием оксидов алюминия и кремния в стехиометрическом соотношении), а так же прокаливанием природных минералов. Основным природным сырьем для получения муллита являются каолинит и топаз [2].

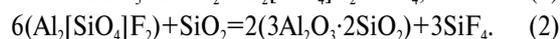
Топаз – минерал подкласса островных силикатов $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F}, \text{OH})_2$. Уникальность топаза состоит в том, что это единственный природный минерал, который при прокаливании при $1100 \dots 1200^\circ\text{C}$ без промежуточных фаз переходит в муллит. Топаз относится к драгоценным камням III класса, по этой причине производство муллита из него экономически нецелесообразно. Однако существуют руды, содержащие топаз, который невозможно применять в ювелирной промышленности, так называемый технический топаз. В Сибири разведано уникальное месторождение технического топаза «Копна», которое находится на территории Кемеровской области вблизи поселка Урск. На базе месторождения развивается горно-обогатительный комбинат «Урское». Кварц является преобладающим рудообразующим минералом данного месторождения с содержанием от 60 до 92 %. Топаз составляет от 7 до 38 % руды, для него характерно тесное взаимоотношение с кварцем. После обогащения руды топазовый концентрат содержит до 50 % избыточного оксида кремния, который необходимо удалить перед получением муллита. Кроме того, в топазовой составляющей руды присутствует до 12 % F^- , который выделяется при прокаливании в виде SiF_4 [3]. Таким образом, возникает необходимость разработки такой технологии, которая по-

зволила бы удалить избыточный кварц из топазового концентрата, по возможности не затрагивая топазовую составляющую. Для этого было необходимо выбрать обескремнивающий агент, исследовать механизм обескремнивания топазового концентрата, а так же процессы муллитизации обескремненного топазового остатка.

1. Выбор фторирующего агента

Одним из эффективных способов удаления оксида кремния (проведения операции обескремнивания) из руд является фторидный способ. Основными фторирующими агентами в современной промышленности являются элементный фтор и фтороводород, а также фториды аммония. Термодинамические расчеты, проведенные в работе [4] показывали, что все три фторирующих агента можно использовать для обескремнивания топазового концентрата. Однако существует ряд проблем, ограничивающих применение F_2 и HF для этих целей. В частности, использование элементного фтора потребует создания дополнительно производства фтора, что увеличит расходы на производство конечной продукции. Применение HF , так же как и F_2 , приведет к выделению токсичного газа SiF_4 , который требует специальных условий работы и утилизации. Поэтому, технологически более выгодно использование бифторида аммония для проведения операции обескремнивания.

Для оценки вероятности фторирования непосредственно топаза бифторидом аммония необходимо знать его термодинамические потенциалы. В справочной литературе они не приводятся. Для их нахождения выберем два уравнения реакции с участием фтортопаза: реакцию его образования из фторида алюминия и оксида кремния и реакцию разложения с образованием муллита:



Температура начала реакции (1) – 970 K , реакции (2) – $1373 \dots 1473\text{ K}$ [5]. Поскольку для остальных участников реакций термодинамические потенциалы известны, по следствию из закона Гесса можно найти энергию Гиббса образования топаза, предполагая, что указанные температуры являются температурами равновесия, т. е. $\Delta G_p \approx 0$. Тогда

$$\begin{aligned} \Delta G^0(\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{F}_2) &= \\ &= 2\Delta G^0(\text{AlF}_3) + 2\Delta G^0(\text{SiO}_2) - \Delta G^0(\text{SiF}_4) \\ \Delta G^0(\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{F}_2) &= \\ &= 1/3\Delta G^0(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 1/2\Delta G^0(\text{SiF}_4) - 1/6\Delta G^0(\text{SiO}_2) \end{aligned}$$

Подставив справочные данные, найдем, что

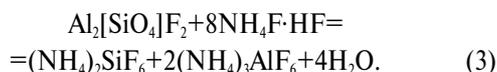
- по реакции (1) при $T=970$ К,
 $\Delta G^0(\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{F}_2) = -3119,6$ кДж/моль,
- по реакции (2) при $T=1373$ К,
 $\Delta G^0(\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{F}_2) = -3224,59$ кДж/моль,
- по реакции (2) при $T=1473$ К,
 $\Delta G^0(\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{F}_2) = -3246,53$ кДж/моль.

Очевидно, что величины, полученные таким способом, одного порядка и отличаются менее чем на 4 %. Для расчета ΔH^0 топаза необходимо знать его энтропию. Сравнивая известные энтропии других алюмосиликатных соединений, таких как муллит, каолинит, андалузит и др., можно заметить, что их энтропия находится в пределах 50...250 Дж/моль·К [6]. Поскольку топаз относится к алюмосиликатным соединениям и является твердым веществом, можно предположить, что его энтропия также не будет превышать 250 Дж/моль·К. Результаты расчетов по определению термодинамических параметров топаза приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты расчетов термодинамических параметров топаза для реакций (1) и (2)

S_i , Дж/моль·К	ΔH_i , кДж/моль при 970 К	ΔH_i , кДж/моль при 1373 К	ΔH_i , кДж/моль при 1473 К
50	-3071	-3155	-3172
100	-3022	-3087	-3099
150	-2974	-3018	-3025
200	-2925	-2950	-2951
250	-2877	-2881	-2878

Средние значения составляют $\Delta H_i^0 = -3024,5$ кДж/моль, $S_i^0 = 150$ Дж/моль·К. По определенным величинам можно рассчитать термодинамику реакции фторирования топаза бифторидом аммония.



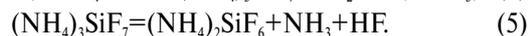
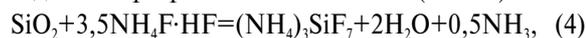
Для данного процесса $\Delta H^0 = -556,9$ кДж/моль, $\Delta G^0 = -484,7$ кДж/моль, т. е. эта реакция экзотермична и термодинамически возможна.

Таким образом, бифторид аммония (БФА) может быть использован для обескремнивания топазового концентрата: основные компоненты исходного концентрата (SiO_2 , топаз) могут взаимодействовать с $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ с образованием фторометаллатов аммония.

2. Обескремнивание топазового концентрата

Обескремнивание топазового концентрата изучалось термогравиметрическим анализом и кинетическими исследованиями. Термогравиметриче-

ский анализ осуществлялся на приборе Derivatograf Q-1500D, скорость нагрева составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, масса навески 20...40 мг. Как известно, взаимодействие кварца и бифторида аммония приводит к образованию гексафторосиликата аммония. В ряде работ, в частности [7], высказывалось предположение, что данное взаимодействие протекает в две стадии с образованием первоначально гептафторосиликата аммония и последующим его разложением до гексафторосиликата аммония (ГФСА):



Взаимодействие исходных компонентов начинается уже в обычных условиях при интенсивном длительном растирании, однако на термограмме свежеприготовленной смеси (рис. 1) пик начала реакции присутствует при 381 К.

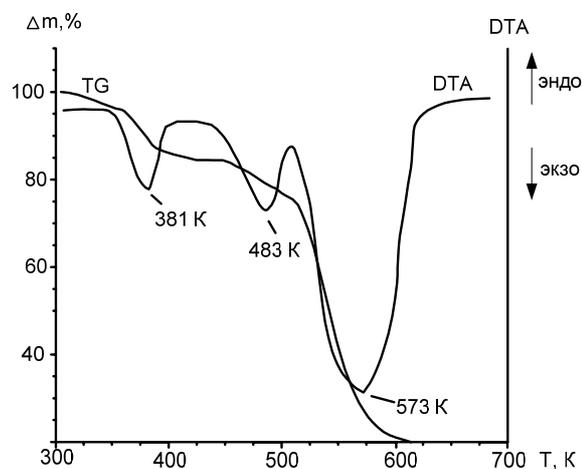


Рис. 1. Термогравиметрическая кривая взаимодействия SiO_2 с $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$. DTA – дифференциально-термический анализ, TG – изменение массы m образца

Изменение массы навески составляет на данном этапе 14,5 %, что практически совпадает с теоретически рассчитанной величиной 14,9 % и соответствует удалению аммиака и воды по реакции (4). В дальнейшем гептафторосиликат аммония разлагается до гексафторосиликата аммония по реакции (5), на что указывает пик с максимумом при 483 К. Расчеты по уравнению реакции показывают, что теоретическое изменение массы навески на данном этапе должно составить 14,3 %, однако практическая потеря массы составила 9 %. Это означает, что около 63 % гептафторосиликата аммония разложилось на данном этапе до гексафторосиликата аммония. Пик с максимумом при 573 К, по всей видимости, соответствует сублимации ГФСА, которая заканчивается при 600 К полным испарением смеси. Это говорит о том, что диоксид кремния полностью прореагировал с бифторидом аммония, и, следовательно, та часть $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$, которая не разложилась на предыдущей стадии, разложилась и испарилась.

Изучение взаимодействия топазового концентрата с бифторидом аммония проводили при стехиометрическом и избыточном количестве фтори-

рующего агента. Как показали исследования, при стехиометрическом количестве БФА на термогравиметрической кривой (рис. 2) присутствуют пики взаимодействия кварца с NH_4FHF , отвечающие образованию и разложению $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ с последующей сублимацией гексафторосиликата аммония.

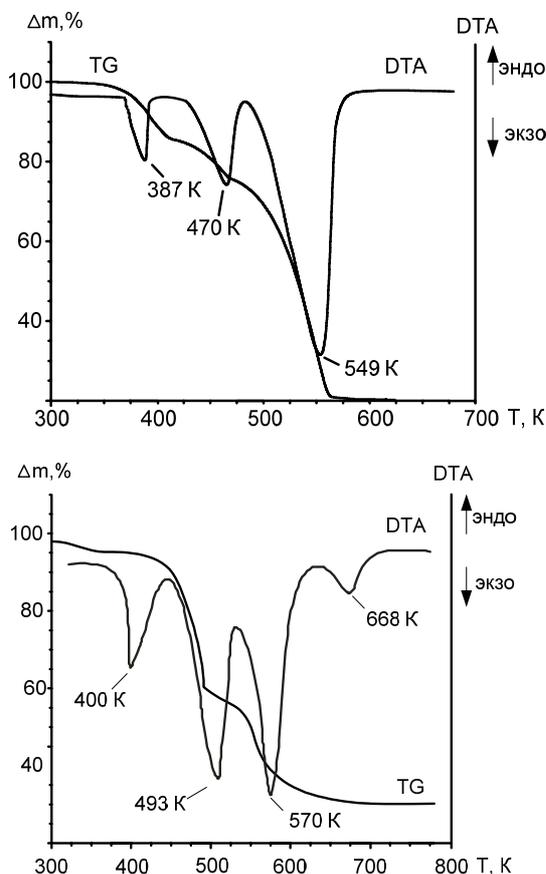


Рис. 2. Термогравиметрическая кривая взаимодействия топазового концентрата: а) со стехиометрическим количеством; б) с избыточным количеством БФА

При значительном избытке (100 %) фторирующего агента происходит разрушение топазовой составляющей, о чем свидетельствует пик на термогравиметрической кривой при 668 К (рис. 3). Предположительно он отвечает разложению фтороалюминатных соединений аммония, которые образовались в результате разрушения топаза по реакции (3), однако идентифицировать их не представилось возможным.

Таким образом, при недостатке и стехиометрическом соотношении топазового концентрата и бифторида аммония в первую очередь фторируется кварцевая составляющая. Разрушение топазовой составляющей происходит лишь при значительном избытке фторирующего агента.

Исследование кинетики процесса обескремнивания проводилось по следующей методике: навески топазового концентрата массой 5 г, шихтовали небольшим избытком NH_4FHF и тщательно перемешивали. Полученные пробы помещались в фар-

форовые тигли. Тигли нагревали в печи до заданной температуры и выдерживали определенное время, после чего в реакционный сосуд заливалась вода. В результате образовавшийся гексафторосиликат аммония и непрореагировавший бифторид аммония растворялись. Затем проба подвергалась фильтрации и промывке, после которых сухой остаток прокаливался в муфельной печи. После остывания проба взвешивалась, и рассчитывалась степень превращения α . Результаты представлены на рис. 3.

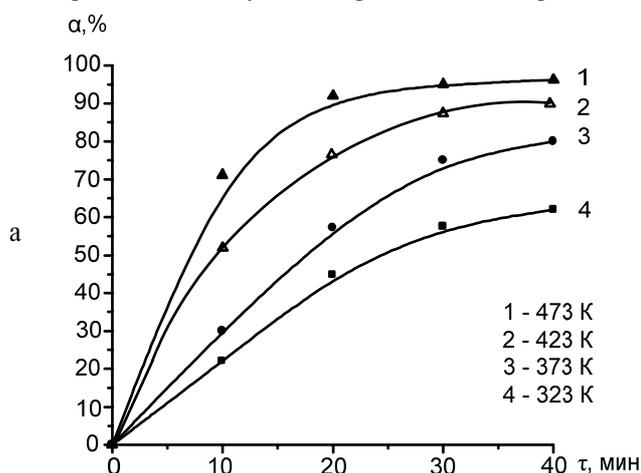


Рис. 3. Кинетические кривые обескремнивания топазового концентрата

Исследования показывают, что степень реагирования достигает 95 % при температуре 473 К и времени процесса $\tau=30$ мин. Математическая обработка экспериментальных данных проводилась по различным модельным уравнениям (Казеева-Ерофеева, Яндера, сокращающейся поверхности и др.). Наиболее корректно, с коэффициентом корреляции 0,95...0,98, экспериментальные данные обрабатываются уравнением сокращающейся сферы $1-(1-\alpha)^{1/3}=k\tau$ (рис. 4).

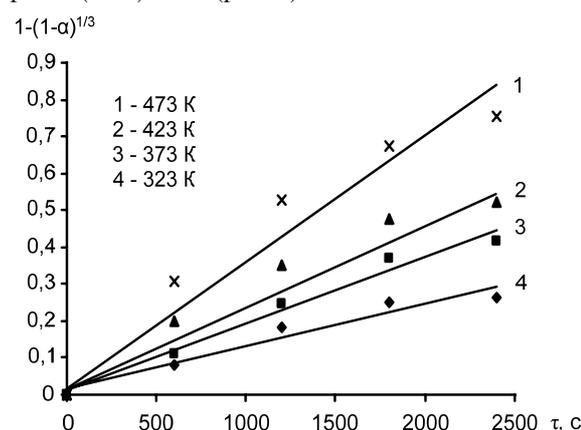


Рис. 4. Обработка экспериментальных данных по уравнению сокращающейся сферы

Дальнейшая математическая обработка позволила определить энергию активации и вывести зависимость степени реагирования от температуры и времени процесса:

$$E_A = 9,2 \text{ кДж/моль,}$$

$$\alpha = 1 - [1 - 0,00362 \cdot e^{(-9200/RT)} \cdot \tau]^3.$$

Результаты теоретических расчетов α по данному уравнению достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными для температур 323, 373, 423 К (коэффициенты корреляции составляют 0,94...0,97), значит, полученное уравнение можно использовать для определения степени фторирования топазового концентрата при заданных времени и температуре процесса.

На приведенной ниже микрофотографии частиц топаза, рис. 5, после обескремнивания видно, что в них присутствуют пустоты и каверны, откуда были удалены частицы кварца.

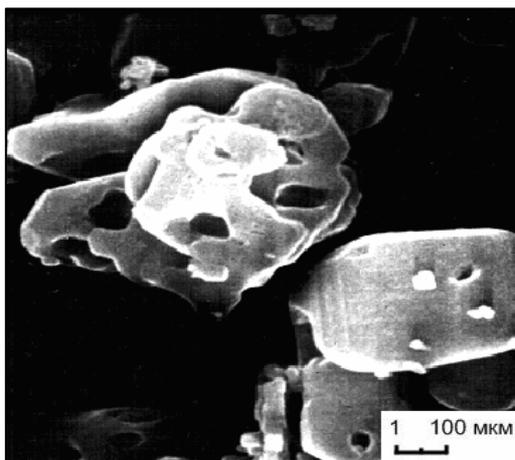


Рис. 5. Микрофотография частиц топаза после обработки бифторидом аммония

Таким образом, наиболее оптимальный режим процесса обескремнивания – 423...473 К за время 30...40 мин. Энергия активации данного процесса свидетельствует о диффузионном характере протекания процесса, потому для ускорения процесса необходимо внешнее воздействие, например, интенсивное перемешивание реагентов при фторировании.

3. Исследование муллитизации обескремненного топазового концентрата

Исследование процесса муллитизации проводилось методом термогравиметрии, РФА и микрофотографированием. На термограмме взаимодействия топазового концентрата с БФА (рис. 6), при нагревании до 1600 К, присутствуют пики взаимодействия и удаления кварца в виде $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, а также пик при 1436 К, отвечающий, по всей видимости, разложению топаза с образованием муллита и выделением SiF_4 .

Как уже указывалось ранее, количество фторизирующего агента влияет на фторирование топазового концентрата. Рентгенофазовый анализ, проведенный на приборе ДРОН (условия съемки Fe-K α , $U=36$ кВ, $I=19$ мА, $V_D=2^\circ/\text{мин}$) показал, что при недостатке бифторида аммония количество муллитовой фазы в образцах незначительно, и представлена она, в ос-

новном, кристаллами призматической формы, рис. 7. При увеличении количества бифторида аммония выход муллита возрастает, при этом начинают появляться кристаллы игольчатой формы, рис. 8, а при избытке БФА 15...30 % количество муллита в образце достигает 95 %, и он практически полностью представлен кристаллами игольчатого габитуса.

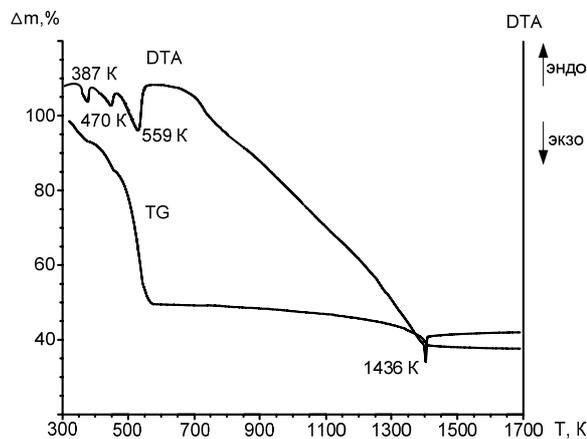


Рис. 6. Термогравиграмма смеси топазовый концентрат – бифторид аммония

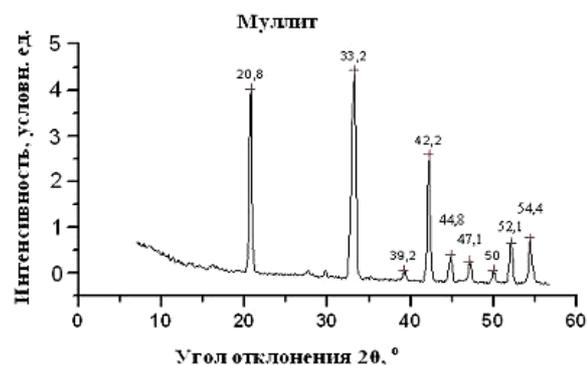


Рис. 7. Рентгенограмма муллита, полученного при 30 % избытке $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$

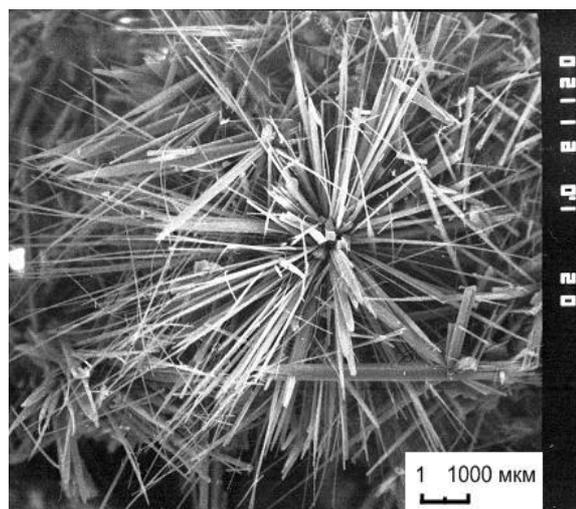


Рис. 8. Микрофотография кристаллов муллита при обработке топазового концентрата избытком бифторида аммония 30 мас. % от стехиометрического

Выводы

1. Подобран фторирующий агент (бифторид аммония) для процесса обескремнивания топазового концентрата.
2. Оценены термодинамические потенциалы топаза. Показано, что топаз может взаимодействовать с бифторидом аммония.
3. Изучены процессы обескремнивания топазового концентрата. Показано, что при фторировании концентрата стехиометрическим количеством $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ в первую очередь происходит взаимодействие кварцевой составляющей, а

топазовая составляющая начинает реагировать лишь при значительном (100 %) избытке бифторида аммония. Оптимальными условиями проведения процесса обескремнивания являются: температура проведения процесса 423...473 К, время процесса 30...40 мин.

4. Для фторирования топазового концентрата необходим 15...30 % избыток бифторида аммония. При таком его количестве удается удалить весь избыточный кварц из концентрата и получить в результате муллитизации топазового остатка игольчатый муллит с длиной кристаллов около 100 мкм и толщиной 1 мкм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стрелов К.К., Кашеев И.Д., Мамыкин П.С. Технология огнеупоров. – М.: Металлургия, 1988. – 528 с.
2. Морозов И.Х., Валеев Х.С. Изучение структурнофазовых изменений, происходящих при обжиге каолинита // Журнал прикладной химии. – 1976. – Т. 25. – № 2. – С. 284–289.
3. Долгих С.Г., Карклит А.К., Кахмуров А.В., Суворов С.А. Топаз как огнеупорное сырье // Огнеупоры. – 1990. – № 7. – С. 14–19.
4. Андреев В.А., Хорасьев К.А. Термодинамика процессов обескремнивания кварц-топазового концентрата бифторидом аммония // Инновации в атомной отрасли: проблемы и решения:

Матер. научно-практ. конф. аспирантов и молодых ученых. – Северск, 2006. – С. 7.

5. Синтез минералов / Под ред. В.Е. Хаджи. – М.: Недра, 1987. – 253 с.
6. Справочник по термическим константам веществ / Под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1968. – Вып. IV. – 487 с.
7. Мельниченко Е.И., Эпов Д.Г., Крысенко Г.Ф., Овсянникова А.А. Процессы обескремнивания при переработке и обогащении минерального сырья гидрофторидом аммония // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т. 69. – Вып. 8. – С. 1248–1251.

Поступила 14.12.2006 г.

УДК 661.488

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ УТИЛИЗАЦИИ ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТА АММОНИЯ

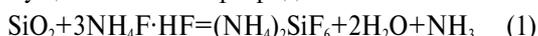
В.А. Андреев, А.С. Буйновский, А.Н. Дьяченко*, Р.И. Крайденко*

Северская государственная технологическая академия
Томский политехнический университет*
E-mail: diachenko@phtd.tpu.ru

Предложены и изучены способы утилизации гексафторосиликата аммония. Приведены термодинамические расчеты равновесных составов газовой фазы реакции фторирования топазового концентрата и реакции поглощения $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ гидроксидом аммония. Проведены экспериментальные исследования по изучению состава газовой фазы. Изучен процесс сублимации гексафторосиликата аммония, а также процесс его растворения в аммиачной воде с получением диоксида кремния.

Утилизация фторсодержащих газов всегда являлась актуальной проблемой в современной промышленности. Традиционные методы их утилизации имеют ряд недостатков, главный из которых — это образование и накопление твердых отходов, не подлежащих дальнейшей переработке [1].

В разрабатываемой технологии получения муллита из топазового концентрата его обескремнивание осуществляется бифторидом аммония:



Избыточное количество кварца, содержащееся в концентрате, удаляется в виде газообразного гексафторосиликата аммония (ГФСА) при температурах выше 592 К. Наряду с ГФСА в газовой фазе со-

держатся пары воды, аммиак и ряд фторсодержащих газов. Для установления состава газовой фазы, выделяющейся при фторировании топазового концентрата, был проведен расчет равновесного состава газовой фазы с помощью программного комплекса «TERRA», предназначенного для расчета термодинамических параметров и равновесия в различных системах. Программа сопряжена с базой данных термодинамических свойств индивидуальных веществ и комплексом подпрограмм для термодинамического моделирования [2]. Расчет был проведен на 1 кг кварца в температурном интервале 273...623 К и при давлении 0,1 МПа. Результаты расчетов представлены графически на рис. 1.