

На правах рукописи

Андреев Владимир Александрович

**ФТОРАММОНИЙНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МУЛЛИТА
ИЗ ТОПАЗОВОГО КОНЦЕНТРАТА**

Специальности: 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий
05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск 2007 г.

Работа выполнена на кафедре Химии и технологии материалов современной энергетики Северской государственной технологической академии и на кафедре Химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов физико-технического факультета Томского политехнического университета

Научный руководитель:

Заслуженный деятель науки РФ,
Доктор технических наук, профессор

Буйновский А.С.

Научный консультант

Кандидат технических наук, доцент

Дьяченко А.Н.

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор,
ГП «Сибирский филиал ГНЦ РФ ВНИИНМ»

Сваровский А.Я.

Доктор технических наук, профессор,
Томский политехнический университет

Лотов В.А.

Ведущая организация:

Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск

Защита состоится « 13 » ноября в 14³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 в Томском политехническом университете по адресу: 634050 г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117.
Тел. (83822) 563169, факс (83822) 564320

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан «10» октября 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
канд. техн. наук, доцент



Т.С. Петровская

Актуальность темы

В современной промышленности намечена тенденция к увеличению потребления легковесных огнеупоров, которые обладают меньшей плотностью и меньшей теплопроводностью по сравнению с традиционными огнеупорными материалами. Так, легковесный муллитовый огнеупор обладает коэффициентом теплопроводности около 0,1 Вт/м·К и плотностью 300...400 кг/м³, что позволяет значительно уменьшить слой теплоизоляции. Собственных месторождений муллита в настоящее время не разведано, поэтому его получают, в основном, твердофазным спеканием и высокотемпературным обжигом каолинита, при этом выход собственно муллита составляет 50-60 % от теоретического. Существует природный алюмосиликат – топаз $Al_2[SiO_4](F,OH)_2$, который при прокаливании без промежуточных фаз переходит в муллит. Крупное месторождение топазосодержащих руд «Копна» разведано в Кемеровской области. Уникальность его заключается в том, что это – единственное в России месторождение мелкозернистого (не ювелирного) топаза с балансовыми запасами в 28 млн.т. Основной породой месторождения является кварц, содержание которого в исходной руде достигает 90 %. После обогащения топазовый концентрат может содержать до 50 % избыточного кварца. Таким образом, чтобы использовать топазовый концентрат для производства муллита, необходимо создание такой технологии, которая позволила бы удалить избыточный кварц из исходного концентрата, не затрагивая топаз перед его муллитизацией.

Внедренные в современную промышленность способы вскрытия руд и минералов, такие как кислотный, основной, аммиачный, карбонатный и другие, по разным причинам не позволяют осуществить данную задачу. Из литературных источников известен способ переработки кварцсодержащих руд с использованием бифторида аммония. Последний взаимодействует с диоксидом кремния с образованием гексафторосиликата аммония, который способен удаляться из смеси при нагревании, сублимируясь при температуре 319°C. Однако публикаций по использованию этого метода для удаления избыточного кварца из топазового концентрата и применения его в промышленности для получения муллита отсутствуют. **Поэтому, исследования, направленные на разработку технологии получения муллита из топазового концентрата являются актуальными.**

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с научным направлением работ СГТА и ТПУ: «Разработка эффективных технологий и материалов, включая наноматериалы, на основе природного и техногенного сырья», программой Министерства образования РФ и Министерства науки и технологий «Разработка нанокompозитных материалов» и «Физико-химические основы синтеза и модифицирования, новых наноструктурных материалов со специальными функциями», и в рамках хоздоговорных работ.

Цель работы

Разработка фтораммонийной технологии получения муллита из топазового концентрата.

Для достижения цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- изучить механизм процесса фторирования топазового концентрата бифторидом аммония и установить оптимальные условия его проведения;
- подобрать оптимальные условия муллитизации обескремненного топазового концентрата;
- разработать способ утилизации отходящих газов;
- предложить технологию и аппаратурно-технологическую схему процесса получения муллита из топазового концентрата и утилизации отходящих газов.

Научная новизна заключается в том, что

- разработана ресурсосберегающая фтораммонийная технология получения муллита из топазового концентрата, включающая операции обескремнивания исходного концентрата, муллитизации, утилизации отходящих газов и регенерацию фторирующего агента;
- предложена конструкция винтового питателя для перемещения вязких быстротвердеющих материалов;
- установлен механизм обескремнивания топазового концентрата: при его фторировании бифторидом аммония при стехиометрическом и меньшем соотношениях в первую очередь происходит взаимодействие кварцевой составляющей концентрата. Топазовая составляющая фторируется лишь только при 100 % и большем избытке бифторида аммония;
- показано, что для полного удаления избыточного кварца из топазового концентрата и формирования игольчатого муллита необходим 30 % избыток бифторида аммония.
- установлено, что при фторировании бифторидом аммония механической смеси оксидов кремния и алюминия, в первую очередь с ним реагирует SiO_2 . Взаимодействие же Al_2O_3 незначительно – не более 7 %;
- расчетным путем определены термодинамические потенциалы топаза: $\Delta H_{298}^0 = -3024,5$ кДж/моль, $S_{298}^0 = 150$ Дж/моль·К. Показано, что реакция фторирования топаза бифторидом аммония термодинамически возможна ($\Delta G_{298}^0 = -484,7$ кДж) и экзотермична ($\Delta H_{298}^0 = -556,9$ кДж);
- термодинамически рассчитан и экспериментально установлен равновесный состав газовой фазы реакции фторирования топазового концентрата. Показано, что основными компонентами являются: аммиак, вода и гексафторосиликат аммония.

Практическая значимость работы

1. Предложена фтораммонийная технология переработки топазового концентрата и получения легковесных муллитовых изделий. Подобрано аппаратурное оформление и предложены технологические режимы проведения процессов удаления избыточного кварца из исходного концентрата и

муллитизации обескремненного остатка, а так же утилизации отходящих газов с получением оксида кремния.

2. Разработано технико-экономическое обоснование инвестиций на строительство первой очереди завода легковесных муллитовых огнеупоров.

3. Данная работа используется при подготовке специалистов по специальностям “Химическая технология материалов современной энергетики” и “Машины и аппараты химических производств” на базе Северной государственной технологической академии и Томского политехнического университета.

Достоверность выдвигаемых на защиту научных положений и результатов обусловлена корректностью применяемых в работе физико-химических методов исследований; использованием аттестованного оборудования, обеспечивающего достаточный уровень надежности результатов; комплексным применением взаимодополняющих измерительных методов; сходимостью результатов исследований, проводимых в лабораторных и опытно-промышленных условиях; публикациями в рецензируемых журналах; обсуждением основных результатов на различных научных конференциях.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на научно-технических конференциях и семинарах регионального, всероссийского и международного уровней: Втором международном сибирском семинаре Современные неорганические фториды “INTERSIBFLUORINE – 2006”, г. Томск – 2006; Международном русско-японском семинаре Advanced materials and Processing, г. Новосибирск – 2007; Научно-практической конференции «Инновации в атомной отрасли: проблемы и решения» (г. Северск 2005, 2006 г.); Отраслевой научно-технической конференции «Технология и автоматизация атомной энергетики и промышленности» (г. Северск 2005, 2006, 2007 г.); VII Всероссийской научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск 2007 г.); IV Международной научно-практической конференции «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности» (г. Томск 2007 г.).

Публикации

Основные положения диссертации опубликованы в 14 работах, включая 3 статьи в Центральных Российских изданиях.

Объем и структура диссертационной работы Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных выводов по работе, списка использованной литературы из 141 наименований и приложений. Работа изложена на 143 страницах машинописного текста, содержит 25 таблиц и 38 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении излагаются цель работы, обоснование актуальности темы исследований, сформулированы задачи для достижения поставленной цели, приводятся научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе (*Аналитический обзор литературных данных*) описываются состояние и перспективы развития производства муллита в России, основные потребители и производители муллита. Приводятся данные по стоимости муллита, производимого некоторыми российскими заводами и зарубежными компаниями, сведения о структуре муллита, его свойствах и способах получения, специфика образования муллита из топаза. Рассмотрены характеристики месторождения топазовых руд «Копна» и предлагаемые технологии для их переработки с получением муллита. На основании проведенного анализа литературных данных предлагается принципиальная схема фтораммонийной технологии получения муллита из топазового концентрата.

Во второй главе (*Обескремнивание топазового концентрата*) рассматриваются физико-химические основы процесса обескремнивания топазового концентрата, проводится выбор фторирующего агента, рассчитываются термодинамические вероятности протекания реакций, приводится расчет термодинамических потенциалов топаза. Изложены результаты исследований механизма процесса фторирования топазового концентрата бифторидом аммония методом термогравиметрии. Приводятся результаты исследований кинетики процесса с целью установления оптимальных режимов проведения обескремнивания. Так же изучаются процессы муллитизации обескремненного топаза и качество полученного легковесного муллита в зависимости от соотношения бифторида аммония и исходного концентрата. Количественно-минералогический состав исходной руды месторождения «Копна» приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Количественно-минералогический состав руд

Минералы	Среднее содержание минералов в месторождении, %	Средний размер частиц, мм.
Кварц	75,5	0,16-0,32
Топаз	22,0	0,03
Гематит	2,0	0,02
Рутил	0,4	0,02
Остальные	0,1	—

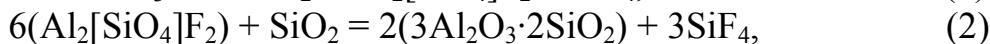
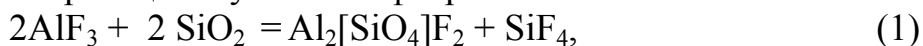
После обогащения в топазовом концентрате соотношение кварца и топаза практически равное (1 : 1,1). Основными примесями (с содержанием более 0,1 %) являются оксиды железа (до 2,64 %), титана (до 0,52 %), кальция (до 0,5 %), фтор (5-13 %).

Одним из способов удаления из руд оксида кремния является фторидный способ. Основными фторирующими агентами, используемыми в современной промышленности, являются элементный фтор и фтороводород.

Кроме того, описаны методы, использующие в качестве фторирующего агента, в основном для силикатных руд, бифторид аммония.

Проведенная оценка термодинамической вероятности протекания реакций их взаимодействия с кварцем показала, что все три фторирующих агента можно использовать для обескремнивания топазового концентрата, о чем свидетельствуют значения энергии Гиббса (при использовании $F_2 - \Delta G^0_{298} = -849,7$ кДж/моль; $HF - \Delta G^0_{298} = -319,0$ кДж/моль; $NH_4F \cdot HF - \Delta G^0_{298} = -65,8$ кДж/моль). Причем реакции фторирования элементарным фтором наиболее вероятны, о чем свидетельствуют наименьшие значения энергии Гиббса. Однако применение F_2 , так же как и HF , приводит к выделению тетрафторида кремния, который требует специальных условий работы с ним и последующей его утилизации. Поэтому, технологически и экономически более выгодно для проведения операции обескремнивания использование бифторида аммония.

Провести оценку вероятности взаимодействия собственно топаза с бифторидом аммония не представлялось возможным из-за отсутствия в литературных источниках термодинамических потенциалов для фтортопаза. Для их нахождения предлагается схема, согласно которой изначально подбираются уравнения реакции с участием фтортопаза:



для которых из литературных источников известны температуры начала реакций: (1) – 970 К, (2) 1373–1473 К. Принимая с некоторыми допущениями, что указанные температуры являются температурами, при которых в системе устанавливается равновесие, то есть $\Delta G^0_p \approx 0$, по следствию из закона Гесса, можно найти энергию Гиббса данных реакций при указанных условиях:

$$\Delta G^0_p (1) = \Delta G^0(Al_2[SiO_4]F_2) + \Delta G^0(SiF_4) - 2\Delta G^0(AlF_3) - 2\Delta G^0(SiO_2),$$

$$\Delta G^0_p (2) = 2\Delta G^0(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) + 3\Delta G^0(SiF_4) - \Delta G^0(SiO_2) - 6\Delta G^0(Al_2[SiO_4]F_2).$$

Отсюда: по реакции (1) при $T=970$ К $\Delta G^0(Al_2[SiO_4]F_2) = -3119,6$ кДж/моль;

по реакции (2) при $T=1373$ $\Delta G^0(Al_2[SiO_4]F_2) = -3224,59$ кДж/моль;

по реакции (2) при $T=1473$ $\Delta G^0(Al_2[SiO_4]F_2) = -3246,53$ кДж/моль.

Очевидно, что величины, полученные таким способом, одного порядка и отличаются менее чем на 4 %.

Сравнивая известные энтропии алюмосиликатных соединений, таких как силлиманит, муллит, каолинит, андалузит, можно заметить, что их энтропия находится в пределах 50 – 250 Дж/моль·К. Поскольку топаз относится к алюмосиликатным соединениям и является твердым веществом, можно предположить, что его энтропия так же не будет превышать 250 Дж/моль·К. Расчет значений ΔH^0 топаза проводили, принимая значения его энтропии 50, 100, 150, 200, 250 Дж/моль·К.

Таблица 2 – Результаты расчета ΔH^0 топаза.

S^0 , Дж/моль·К	Реакция 1		Реакция 2			
	Т, К	ΔH^0 , кДж/моль	Т, К	ΔH^0 , кДж/моль	Т, К	ΔH^0 , кДж/моль
50	970	-3071,05	1373	-3155,94	1473	-3172,88
100	970	-3022,55	1373	-3087,29	1473	-3099,23
150	970	-2974,05	1373	-3018,64	1473	-3025,58
200	970	-2925,55	1373	-2949,99	1473	-2951,93
250	970	-2877,05	1373	-2881,34	1473	-2878,28

Анализ полученных данных показывает, что с увеличением значения энтропии ΔH^0 изменяется в пределах от -3172 кДж/моль до $-2877,05$ кДж/моль. Отсюда средние значения термодинамических характеристик для топаза составляют $\Delta H_{\text{ср}}^0 = -3024,5$ кДж/моль, $S_{\text{ср}}^0 = 150$ Дж/моль·К. С учетом найденных значений термодинамические расчеты реакции взаимодействия фтортопаза с $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$,



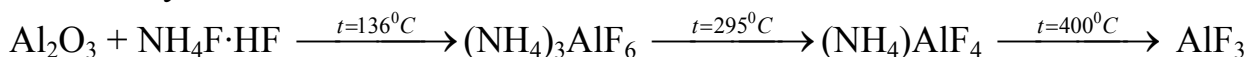
показали, что для нее $\Delta H_{298}^0 = -556,9$ кДж/моль, $\Delta G_{298}^0 = -484,7$ кДж/моль. Таким образом, эта реакция экзотермична, термодинамически возможна, и вероятность ее протекания с точки зрения термодинамики выше, чем реакции взаимодействия бифторида аммония с кварцем.

Исследование обескремнивания топазового концентрата и механизма процесса фторирования проводилось методом термогравиметрии и кинетическими исследованиями. Термогравиметрический анализ проводился на приборе SDT-Q600. Серия экспериментов состояла из двух этапов: на первом этапе исследовали взаимодействие основных компонентов топазового концентрата – кварца и топаза, а так же оксида алюминия и смеси Al_2O_3 и SiO_2 с бифторидом аммония, на втором – смеси природного топазового концентрата с бифторидом аммония.

Известно, что взаимодействие кварца и бифторида аммония приводит к образованию гексафторосиликата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (ГФСА) и протекает, предположительно, в две стадии по следующему механизму:



Взаимодействие оксида алюминия и бифторида аммония протекает в три стадии, с образованием и разложением промежуточных соединений по механизму:



Для того чтобы установить поведение кварца при фторировании его совместно с другим компонентом, был выбран оксид алюминия. Совместное фторирование смеси Al_2O_3 и SiO_2 показало, что первоначально происходит взаимодействие $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ с SiO_2 , и затем только с Al_2O_3 , хотя с точки зрения термодинамики вероятность фторирования Al_2O_3 выше. Согласно расчетам, масса оксида алюминия, вступившего в реакцию с фторирующим агентом, не превышает 7 % от исходного количества, что, видимо, обуславливается кинетикой данного процесса.

Термогравиметрический анализ взаимодействия топазового концентрата с бифторидом аммония проводился при их различных первоначальных соотношениях. При фторировании в стехиометрическом соотношении (рисунок 1) в первую очередь реагирует кварцевая составляющая концентрата. На термогравиграмме присутствует пик взаимодействия оксида кремния и бифторида аммония при температуре 114°C. Следующий пик на кривой ДТА 2 при температуре 197°C указывает на разложение гептафторосиликата аммония до гексафторосиликата с удалением NH_3 и HF , а пик при 286°C связан с сублимацией $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, которая заканчивается при температуре 300°C, что соответствует механизму фторирования чистого кварца, описанного выше (для сравнения ДТА 1 этого процесса приведена на рисунке 1). Отсутствие на термограмме пиков разложения NH_4AlF_4 при температуре около 400°C свидетельствует о том, топазовая составляющая не реагирует в этих условиях с бифторидом аммония. При значительном избытке $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ (рисунок 2) происходит разрушение структуры топазовой составляющей руды, о чем свидетельствует пик на кривой ДТА 2 при температуре 395 °C, по всей видимости, отвечающий процессу разложения тетрафтороалюмината аммония (для сравнения ДТА 1 процесса взаимодействия Al_2O_3 с бифторидом аммония представлена на рисунке 2),

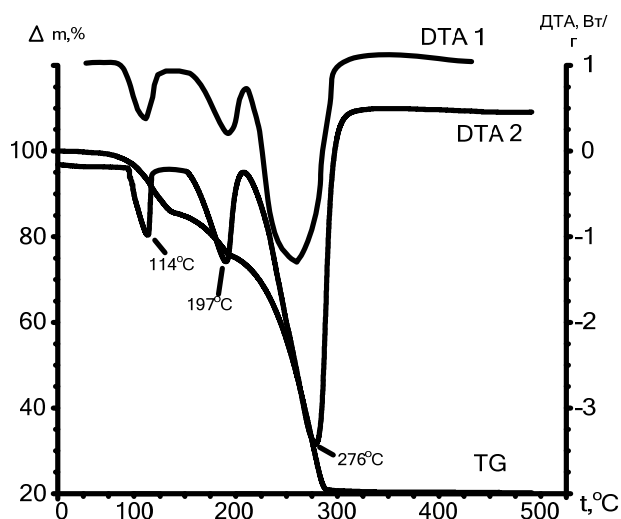


Рисунок 1 – Термогравиграмма смеси топазовый концентрат – бифторид аммония

DTA 1 – дифференциально - термический анализ взаимодействия чистого SiO_2 с NH_4HF_2 ;

DTA 2 – дифференциально - термический анализ взаимодействия топазового концентрата с NH_4HF_2 .

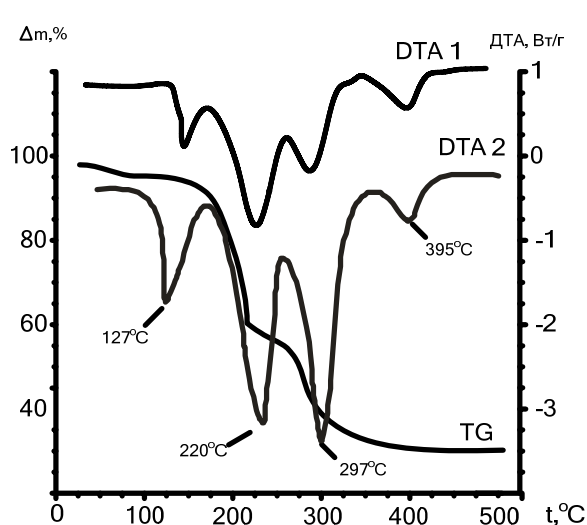


Рисунок 2 – Термогравиграмма смеси топазовый концентрат – избыток бифторида аммония.

DTA 1 – дифференциально - термический анализ взаимодействия Al_2O_3 с NH_4HF_2 ;

DTA 2 – дифференциально - термический анализ взаимодействия топазового концентрата с избытком NH_4HF_2 .

а также пик сублимации ГФСА при температуре 297°C. Таким образом, несмотря на то, что с точки зрения термодинамики взаимодействие собственно топаза с NH_4HF_2 более вероятно, чем кварца, в первую очередь происходит

фторирование кварцевой составляющей концентрата, что, по-видимому, объясняется кинетическими факторами.

Изучение кинетики обескремнивания проводились на экспериментальной установке (рисунок 3) по следующей методике: к навеске топазового концентрата массой 5 г добавляли полуторный избыток $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ массой 14 г и тщательно перемешивали. Полученную пробу нагревали в печи при определенной температуре заданное время, после чего в реакционный сосуд заливалась вода, в результате образовавшийся гексафторосиликат аммония и не прореагировавший бифторид аммония растворялись. После фильтрации и сушки проба взвешивалась и рассчитывалась степень реагирования α .

Результаты исследований графически представлены на рисунке 4. Видно, что процесс протекает с высокой скоростью и за 30-40 минут при нагреве шихты до 473 К можно получить 95-98 % степень обескремнивания.

Обработку экспериментальных данных проводили по уравнениям Яндера, Казеева – Ерофеева, уравнениям сокращающейся поверхности. Экспериментальные данные наиболее корректно (коэффициент корреляции равен 0,96-0,99) обрабатываются уравнением сокращающейся сферы.

Обработка данных по уравнению Аррениуса позволила определить энергию активации данного процесса ($E_a = 9,2$ кДж/моль) и вывести зависимость степени превращения от температуры и продолжительности данного процесса.

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

где α – степень обескремнивания, доли;

τ – время процесса, с;

R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/моль·К.

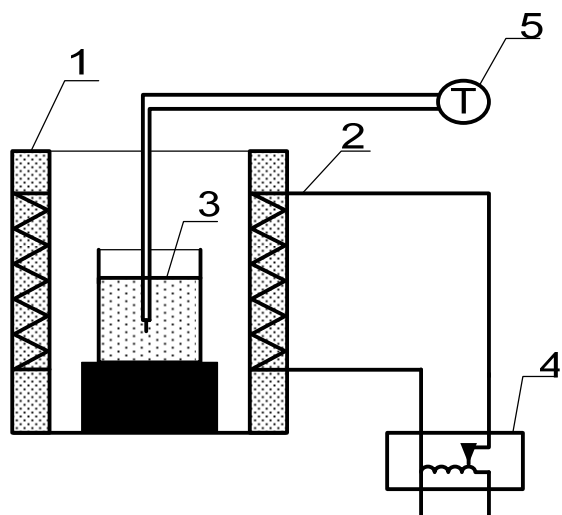


Рисунок 3 – Экспериментальная установка по фторированию топазового концентрата

1 – печь, 2 – нагревательный элемент, 3 – стакан с навеской пробы, 4 – трансформатор переменного тока, 5 – термомпара.

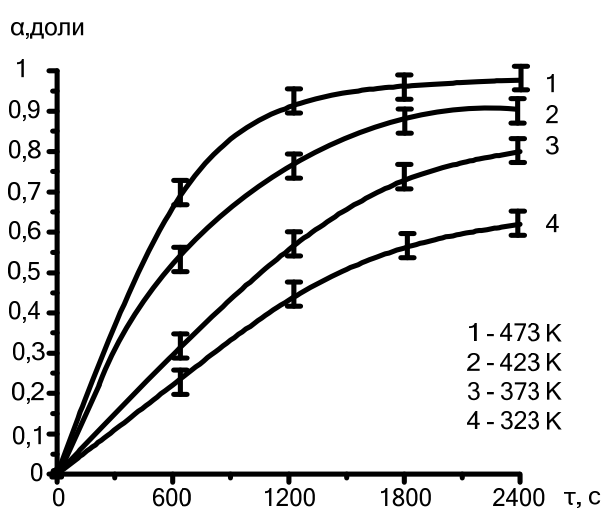


Рисунок 4 – Кинетические кривые фторирования топазового концентрата

После обескремнивания оставшийся топазовый концентрат представляет собой порошок с насыпной плотностью около 300 кг/м^3 . Проведенные микроскопические исследования на электронном микроскопе Philips CM 30 показали, что частицы кварца вкраплены в топаз (рисунок 5). После взаимодействия этого кварца с бифторидом аммония (рисунок 6) и удаления ГФСА в обескремненном минерале остаются пустоты и каверны, наличие которых и объясняет низкую насыпную плотность порошка.

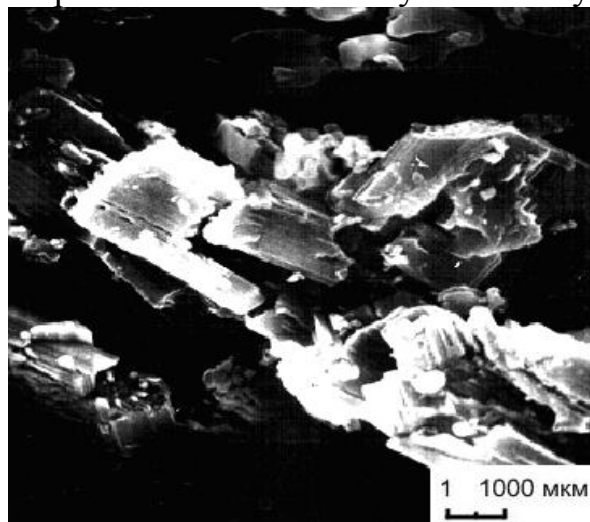


Рисунок 5 – Микрофотография частиц исходной руды месторождения «Копна»

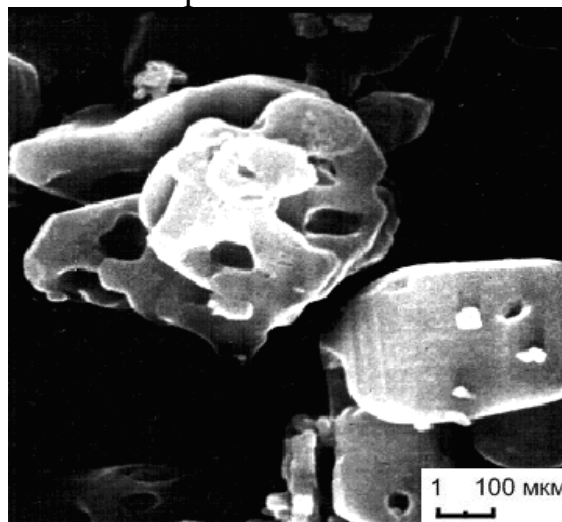


Рисунок 6 – Микрофотография частиц после обработки бифторидом аммония

Дополнительное разрыхление структуры происходит, по-видимому, за счет выделяющихся газообразных продуктов. Таким образом, подтвердилось предположение, о том, что при обескремнивании топазового концентрата стехиометрическим количеством бифторида аммония в первую очередь происходит удаление кварцевой составляющей исходной руды, что так же хорошо согласуется с данными термогравиметрического анализа.

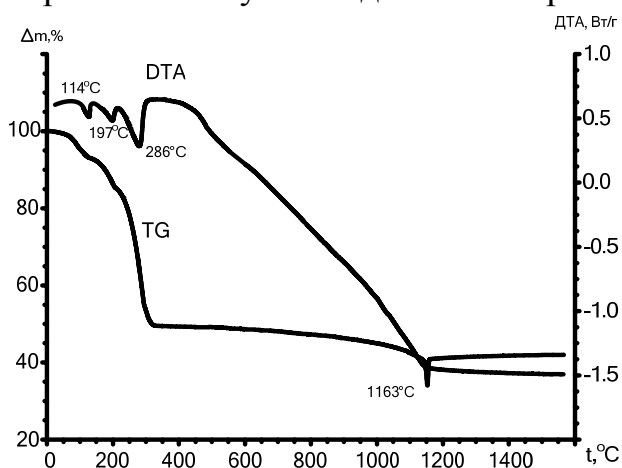


Рисунок 7 – Термогравиграмма смеси топазовый концентрат – бифторид аммония

Известно, что топаз при прокаливании без промежуточных фаз переходит в муллит.

Необходимо было установить, возможно ли формирование муллита из полученного обескремненного концентрата. Нагревание последнего до температуры 1400°C показало (рисунок 7), что при 1163°C происходит убыль массы вещества. Это соответствует разложению топаза с образованием муллита, наличие которого подтверждено

рентгенофазовым анализом (рисунок 9, 11), и удалению фторсодержащих газов.

Как было показано выше, количество бифторида аммония влияет на процесс фторирования концентрата. Проведенные эксперименты выявили, что соотношение реагентов оказывает влияние на выход и форму кристаллов муллита (рисунки 8-11). Оптимальным количеством бифторида аммония, необходимого для обескремнивания и последующей муллитизации, является его 30 % избыток. При таком соотношении реагентов получаются волокнистые кристаллы муллита. На микрофотографии (рисунок 10) видно, что кристаллы растут из одного центра кристаллизации и представляют собой обособленные иглы длиной до 100 мкм и диаметром около 1 мкм.

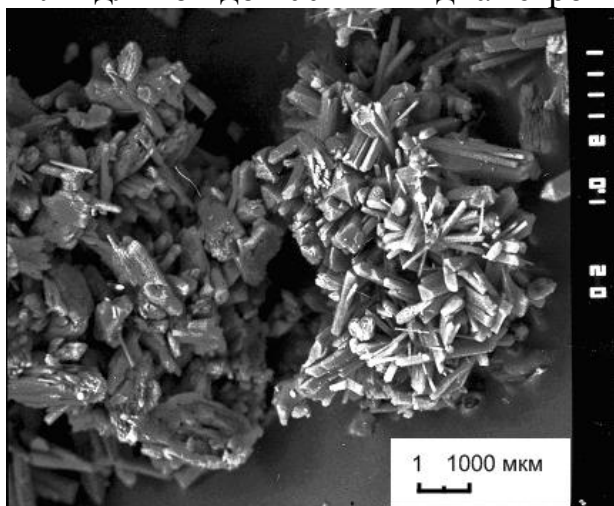


Рисунок 8 – Микрофотография кристаллов муллита при 30 % недостатке бифторида аммония от стехиометрического

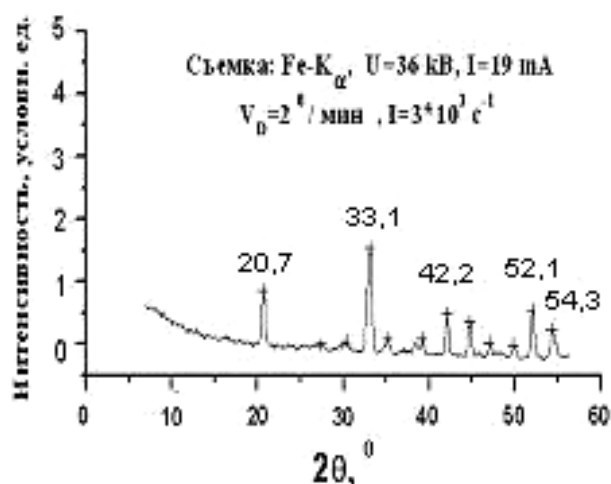


Рисунок 9 – Рентгенограмма муллита при 30 % недостатке бифторида аммония от стехиометрического

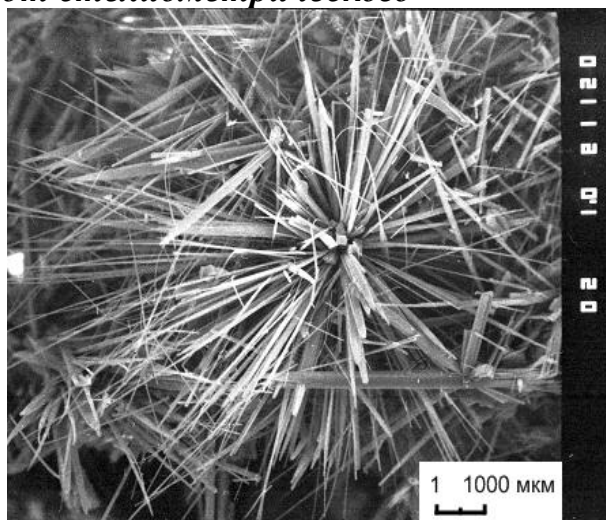


Рисунок 10 – Микрофотография кристаллов муллита при 30 % избытке бифторида аммония от стехиометрического

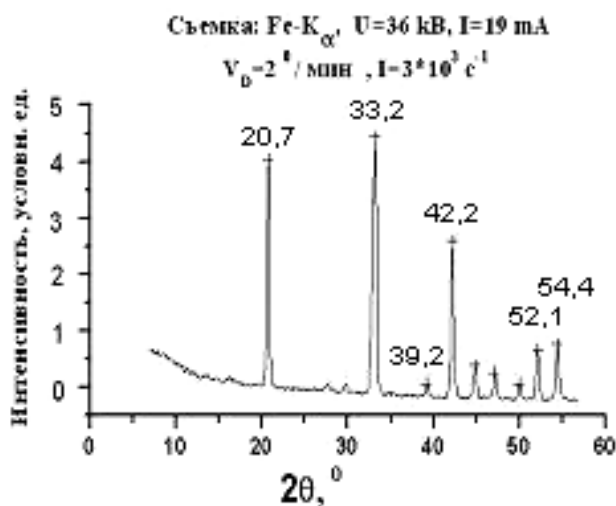


Рисунок 11 – Рентгенограмма муллита при 30 % избытке бифторида аммония от стехиометрического

Проведенный рентгенофазовый анализ (рисунок 11) показал, что содержание муллита в образцах составило более 95 %, в то время как, например, при 30 % недостатке фторирующего агента, его содержание не

превышает 50 %, и в этом случае он представлен кристаллами, в основном, призматической формы (рисунок 8).

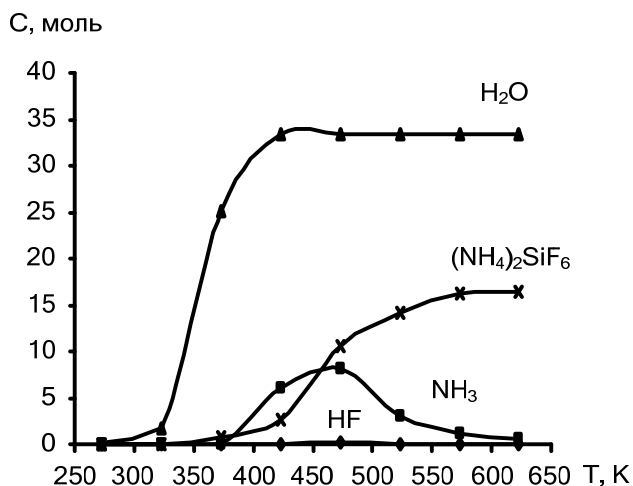
Таким образом, из топазового концентрата, после обработки его 30 % избытком бифторида аммония и прокаливании при температуре 1200 °С, может быть получен игольчатый муллит с 95 % и более содержанием муллитовой фазы.

В третьей главе (Утилизация отходящих газов) предложены способы утилизации газов, образующихся в результате обескремнивания топазового концентрата. Проведены расчеты равновесных составов газовой фазы реакции фторирования топазового концентрата, а так же экспериментальные исследования ее состава. Проведены расчеты равновесного выхода продуктов взаимодействия гексафторосиликата аммония и аммиачной воды. Рассматриваются физико-химические основы процесса сублимации-десублимации $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, приведены результаты экспериментальных исследований по кинетике сублимации, а так же поглощения ГФСА аммиачной водой.

Чтобы установить, какие газы, и в каких соотношениях будут выделяться при фторировании кварцевой составляющей топазового концентрата бифторидом аммония, был проведен расчет равновесного состава газовой фазы для реакции:



Расчет проводился с использованием программных продуктов «TERRA» и «Ivtanthermo» на 1 кг исходного кварца в температурном интервале 273–623К, и давлении 0,1 МПа. Результаты графически представлены на рисунке 12.



Как показывают расчеты, с увеличением температуры содержание воды в газовой фазе увеличивается и достигает максимума при температуре 373 К. Гексафторосиликат аммония первоначально находится в конденсированном состоянии, и лишь при температурах больше 573 К, вследствие сублимации, его содержание в газовой фазе становится максимальным и практически неизменным.

Количество аммиака в системе с

Рисунок 12 – Равновесный состав газовой фазы

увеличением температуры возрастает, достигая максимума при температуре 473 К, затем, при дальнейшем повышении температуры, его содержание уменьшается. Присутствие в системе тетрафторида кремния не превышает 10^{-6} моль, поэтому его концентрации на графике не указаны. Фтороводород появляется в системе в количествах более 0,1 моль лишь при температуре

473 К, однако его содержание остается также незначительным. Проведенные экспериментальные исследования по анализу газовой фазы (хромато-масс-спектрометр ME – 1201, установка «Сибирь», Сибирский химический комбинат), выделяющейся при фторировании топазового концентрата бифторидом аммония, подтвердили наличие в газовой фазе аммиака и воды. Таким образом исследованиями показано, что в состав газовой фазы будут входить $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, H_2O , NH_3 и в небольших количествах HF и SiF_4 .

Процессы утилизации SiF_4 и NH_3 описаны в литературе, малоизученным остается процесс сублимации-десублимации ГФСА. В частности, в литературе имеются разногласия по поводу возможности полной количественной сублимации – десублимации $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, некоторые авторы предполагают, что он может разлагаться при нагревании на SiF_4 , NH_3 , HF . Поэтому требуются экспериментальные исследования по доказательству возможности полного количественного выделения ГФСА из газовой фазы, и подбору оптимальных условий для проведения процесса.

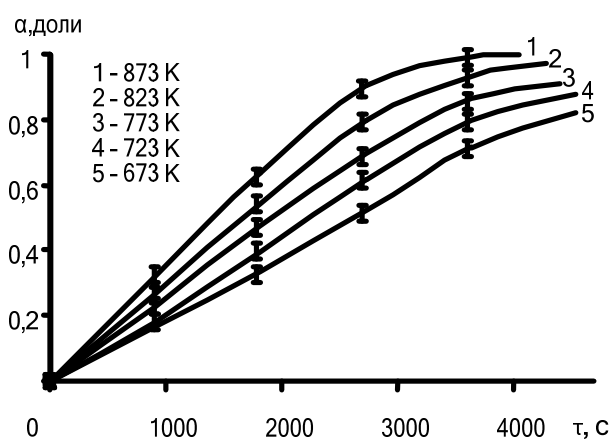
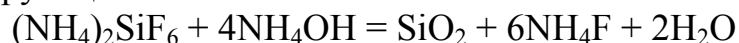


Рисунок 13 – Зависимость степени сублимации ГФСА от температуры и продолжительности процесса

происходит потери массы вещества при сублимации и последующей десублимации можно сказать, что гексафторосиликат аммония в процессе сублимации не разлагается на газовые компоненты. В противном случае разложение ГФСА необратимо приводило бы к потере части вещества.

Полученный таким способом ГФСА предлагается утилизировать взаимодействием с раствором аммиака с получением товарного продукта SiO_2 и раствора фторида аммония, который можно будет использовать для регенерации фторирующего агента.



Значение равновесных концентраций для реакции аммиачного гидролиза $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ при давлении $P = 0,1$ МПа, рассчитанные на 1 кг исходного ГФСА с использованием программы «TERRA», приведены в таблице 3.

Исследования, проводимые на установке, включающей сублиматор-десублиматор с охлаждаемой и нагреваемой зоной, показали, что степень его сублимации достигает 95% мас. и более при температуре 550–600°С. При данных условиях скорость процесса сублимации $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ достигает 7 г/м²·с. Исследования процесса десублимации подтвердили, что весь испарившейся продукт (до 98–99 %) конденсировался в охлаждаемой зоне аппарата. Отсюда, поскольку не

Таблица 3 – Равновесные выходы продуктов взаимодействия ГФСА и гидроксида аммония.

T, K	298	323	348	373
Компонент	Концентрация, моль/кг.			
H ₂ O	7,18	7,18	7,18	7,18
NH ₄ F	17,066	17,066	17,066	17,065
SiO ₂	2,154	2,154	2,154	2,154
HF	3,59·10 ⁻⁶	0,0002	0,00089	0,004
NH ₃	1,27·10 ⁻⁸	5,77·10 ⁻⁷	1,62·10 ⁻⁶	3,5·10 ⁻⁵

Согласно расчетам, концентрация таких продуктов взаимодействия, как NH₄F, H₂O, SiO₂ остается практически постоянной во всем диапазоне температур от 298 до 373 К. Однако, с возрастанием температуры в растворе увеличивается количество HF, хотя концентрация его очень мала по сравнению с остальными продуктами реакции.

Лабораторные исследования взаимодействия ГФСА с раствором аммиака показали, что степень превращения достигает 95-98 % при обработке его 5 % раствором гидроксида аммония и продолжительности процесса 120 с.

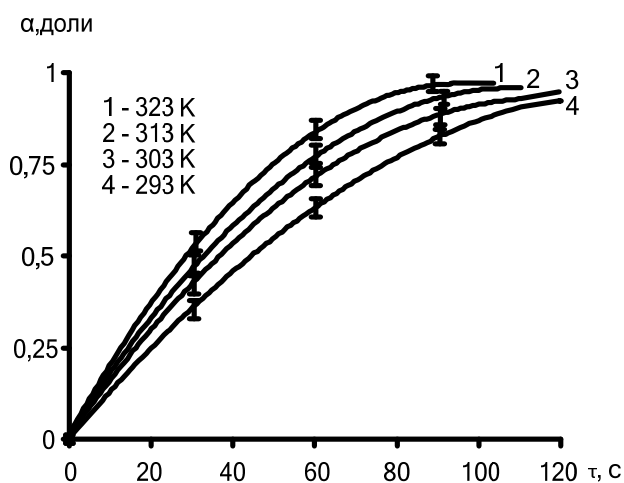


Рисунок 13 – Кинетика взаимодействия 5 % раствора NH₄OH и (NH₄)₂SiF₆

продолжительности процесса:

$$1-(1-\alpha)^{1/3}=0,0076 \cdot e^{(-620/RT)} \cdot \tau.$$

Полученные экспериментальные партии диоксида кремния были проанализированы на наличие примесей спектральным анализом по методике ОСТ 95 555-2002. Анализ показал, что оксид кремния отличается химической чистотой: содержание SiO₂ составляет не менее 99,9 %. Удельную поверхность полученных образцов определяли методом БЭТ, исследования проводились в Институте твердого тела и механохимии СО РАН. Согласно полученным данным, удельная поверхность диоксида кремния достигает 92 м²/г, что соответствует сорту «белая сажа».

Остальные газы, получающиеся в результате фторирования концентрата и муллитизации обескремненного остатка (NH₃, SiF₄) предлагается утилизировать

так же методом аммиачного гидролиза, поскольку их взаимодействие с аммиачной водой приведет к образованию SiO_2 и NH_4F . Полученный раствор фторида аммония предлагается подвергать выпариванию с последующим разложением по внедренным в промышленности технологиям, в результате чего образуется аммиак и бифторид аммония



который можно вернуть на стадию фторирования топазового концентрата, а удаляющийся аммиак использовать для регенерации аммиачной воды для стадии аммиачного поглощения отходящих газов.

В четвертой главе (Разработка фтораммонийной технологии получения муллита из топазового концентрата) приводятся результаты испытаний пилотной и опытно-промышленной установки по получению муллита, предлагаются принципиально-технологическая и аппаратурная схемы процесса, приводятся конструктивные расчеты аппаратов фторирования и утилизации отходящих газов.

Проведенные исследования позволили разработать и сконструировать лабораторную установку для получения муллитовых изделий из топазового концентрата, рисунок 14.

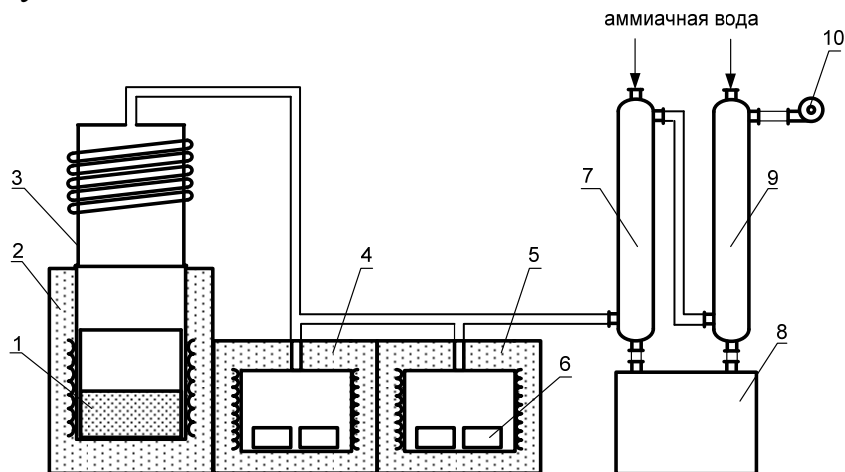


Рисунок 14 – Лабораторная установка по получению муллита из топазового концентрата

1 – стакан с исходной смесью, 2 – печь обескремнивания, 3 – десублиматор, 4 – печь муллитизации, 5 – печь спекания, 6 – изложницы с обескремненным топазом, 7 – колонна поглощения фторсодержащих газов, 8 – бак приема пульпы SiO_2 , 9 – колонна санитарной очистки газов, 10 – вакуумный насос

По разработанной фтораммонийной технологии на пилотной установке была получена партия легковесных муллитовых изделий, которые представляли собой блоки плотностью 300-400 кг/м³. Прочность изделия на изгиб и сжатие определялась на экспериментальных брусках сечением 10x10 мм и длиной 40 мм. Прочность на изгиб составила 5,4 МПа, максимальный прогиб бруска перед разрушением составил 0,53 мм. Прочность изделия на сжатие составила 6,51 МПа при сжатии 0,87 мм.

Для проведения испытаний в условиях, приближенных к промышленным, была спроектирована и изготовлена опытно-промышленная установка, которая включала в себя следующее оборудование: шнек для смешения топазового концентрата и бифторида аммония, барабанную печь обескремнивания, туннельную печь муллитизации, абсорбер отходящих газов, фильтр для отделения пульпы диоксида кремния.

При проведении экспериментов обозначилась проблема. При попадании и перемещении исходных материалов – топазового концентрата и бифторида аммония в шнеке аппарата обескремнивания начинается их химическое взаимодействие. В результате образуется вязкий продукт, обладающий высокими адгезионными свойствами, который при испарении воды быстро затвердевает, увеличивается в объеме, что приводило к заклиниванию шнека и его остановке. Для устранения этого явления было предложено два решения: 1) проводить предварительное смешение исходных компонентов в отдельном аппарате (барабанной печи), в который, помимо концентрата и бифторида аммония, загружаются стальные шары для разрушения образующихся спёков. После выгрузки эту шихту можно подавать шнеком в аппарат обескремнивания, нагретый до нужной температуры. На состав и получение данной шихты подана заявка на патент РФ; 2) разработан винтовой питатель, который можно использовать для транспортирования вязких и быстротвердеющих материалов. Особенностью его является то, что часть спирали (или вся спираль) выполнена в виде щетки, закрепленной на вращающемся валу. На конструкцию данного аппарата была оформлена заявка на патент РФ.

Известно, что расплав БФА является очень сильным коррозионным агентом. Поэтому были проведены исследования по коррозии материалов: Ст3, Монель НМЖМц 28-2,5-1,5, 01Х23Н28М3Д3Т, Никель НП2, Ст 20, 12Х18Н10Т в среде бифторида аммония, которые показали, что наиболее устойчивым материалом в его среде является никель и сплавы на его основе. Скорость его коррозии не превысила 0,07 мм/год.

Поскольку изготовление аппаратов из никеля экономически нецелесообразно, предлагается футеровать внутреннюю поверхность аппаратов, выполненных из стали, в которых бифторид аммония присутствует в виде расплава, листами из никеля.

На основании проведенных исследований и приведенных решений предлагаются следующие принципиальная и аппаратная схемы технологии получения легковесных муллитовых изделий из топазового концентрата. Принципиальная схема процесса включает в себя два основных отделения: отделение I – обескремнивание топазового концентрата и получение легковесного муллита; отделение II – утилизация отходящих газов с получением порошка SiO_2 и регенерацией бифторида аммония и аммиачной воды.

Технологические операции **отделения I** включают в себя: смешение топазового концентрата с бифторидом аммония в заданном соотношении, обескремнивание при температуре 500-600 °С, формование и муллитизацию изделий при температуре 1100-1200 °С.

Технологические операции **отделения II** включают в себя десублимацию гексафторосиликата аммония, растворение твердого ГФСА в аммиачной воде, поглощение тетрафторида кремния и аммиака аммиачной водой, фильтрацию, промывку и сушку SiO_2 , упаривание раствора, содержащего фторид аммония, разложение фторида аммония до бифторида, конденсацию водяного пара и регенерацию аммиачной воды.

Аппаратурная схема процесса, рисунок 15, так же включает в себя два отделения. Основными аппаратами I отделения являются барабанные печи фторирования и обескремнивания муллитовой шихты и туннельная печь муллитизации. Основными аппаратами II отделения являются сублиматор-десублиматор $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ с трубками Фильда, цилиндрический аппарат растворения, абсорбционная колонна, вакуумный фильтр, выпарной аппарат, шнек-кристаллизатор для разложения NH_4F , установка регенерации аммиачной воды. На основании кинетических исследований проведены материальный, тепловой и конструктивный расчеты печи фторирования и сублиматора-десублиматора. Проведенные исследования легли в основу Технико-экономического обоснования инвестиций на строительство завода по производству легковесных муллитовых изделий из топазового концентрата с размерами 400x300x50 мм, производительностью 2000 т/г по исходному концентрату. Себестоимость одного изделия – 403 рубля (в ценах 2006 года). Срок окупаемости проекта – 1 год.

На данную технологию получен Патент РФ № 2004134805/15

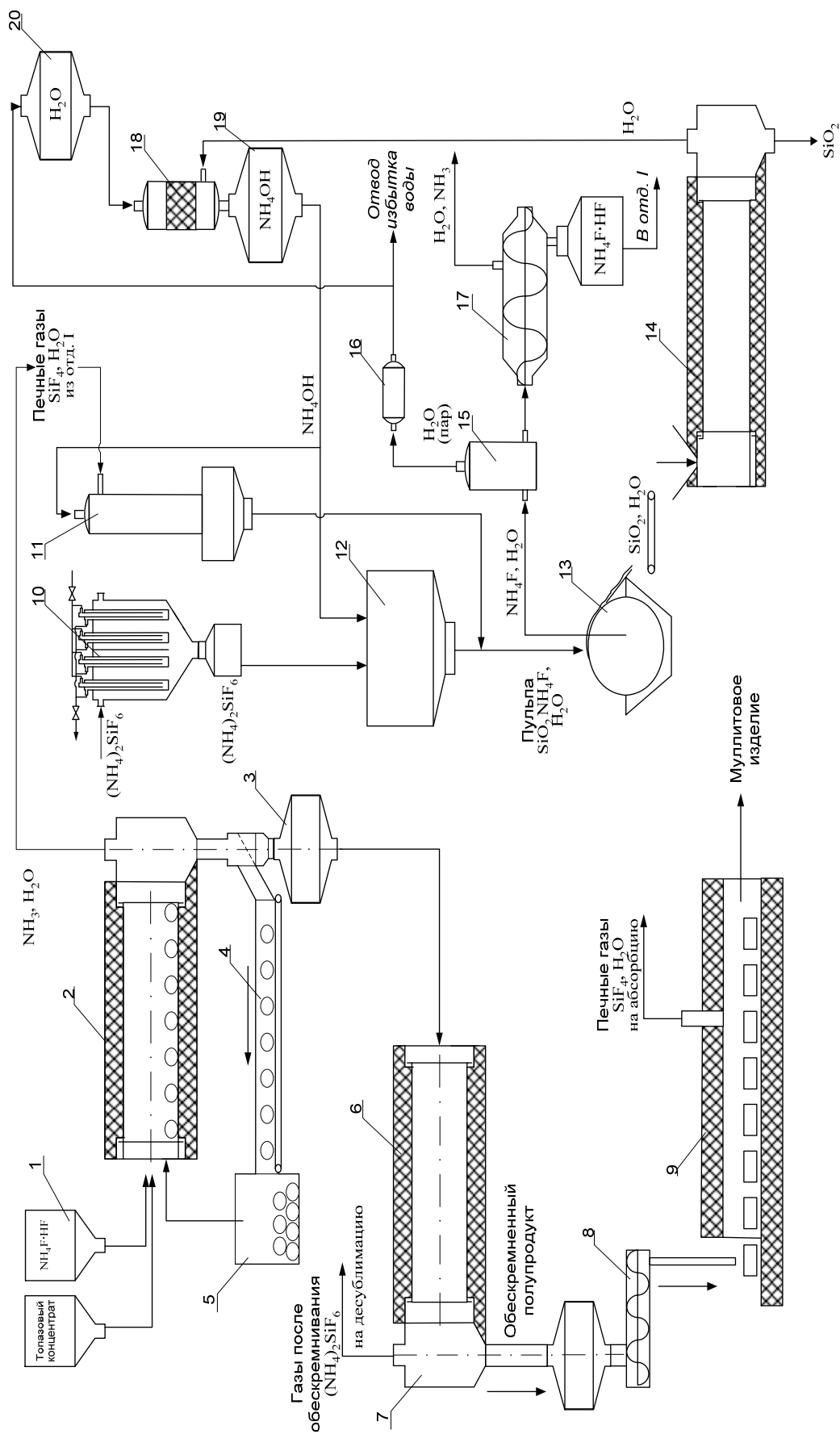


Рисунок 15 – Аппаратурно-технологическая схема.

1 – загрузочный бункер, 2 – барабанная печь фторирования, 3 – бункер приема полупродукта, 4 – транспортер, 5 – бункер приема металлических шаров, 6 – барабанная печь обескремнивания, 7 – бункер приема обескремненного концентрата, 8 – шнек-питатель, 9 – туннельная печь муллитизации, 10 – десублиматор, 11 – абсорбер, 12 – аппарат смешения, 13 – барабанный вакуум-фильтр, 14 – барабанная сушильная печь, 15 – выпарной аппарат, 16 – конденсатор, 17 – кристаллизатор, 18 – установка регенерации NH_4OH , 19 – бак хранения NH_4OH , 20 – напорный бак H_2O

ВЫВОДЫ

1. Разработана ресурсосберегающая малоотходная фтораммонийная технология получения муллита из топазового концентрата, включающая операции обескремнивания исходного концентрата, муллитизации, утилизации отходящих газов и регенерацию фторирующего агента. Предложены принципиальная и аппаратурно-технологическая схемы этого процесса, приведены материальный, тепловой и конструктивный расчеты печи фторирования и сублиматора-десублиматора.

2. Конструкция винтового питателя позволяет транспортировать вязкие и быстротвердеющие материалы.

3. При фторировании концентрата бифторидом аммония, в первую очередь будет происходить взаимодействие избыточного кварца с фторирующим агентом. Процесс протекает в диффузионной области реагирования, о чем говорит энергия активации $E_a = 9,2$ кДж/моль. Взаимодействие топазовой составляющей происходит лишь при значительном (100 %) избытке $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$. Оптимальным количеством фторирующего агента является его 30% избыток.

3. В процессе муллитизации обескремненного остатка формируется игольчатый муллит, содержание муллита в полученных опытных образцах составило более 95 % мас.

4. Степень сублимации ГФСА превышает 95 % при температуре 550-600°C, при этом скорость процесса достигает 7 г/м²·с. Степень превращения $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в SiO_2 в процессе аммиачного гидролиза составляет 95-98 % при 5% концентрации NH_4OH и продолжительности процесса 120 с. Кинетические исследования показали, что энергия активации данного процесса составляет $E_a = 0,62$ кДж/моль, что говорит о диффузионном характере протекания процесса.

5. На пилотной установке получена партия легковесных муллитовых изделий.

**Основные результаты диссертационной работы отражены в
следующих публикациях:**

1. **Андреев В.А.**, Буйновский А.С., Дьяченко А.Н. Исследование процесса сублимации гексафторосиликата аммония. // Материалы Северского инновационного форума. – Северск, 2005. – С. 170-173.
2. **Андреев В.А.**, Дьяченко А.Н., Буйновский А.С. Исследование физико-химических основ процесса обескремнивания кварц-топаза // Материалы Северского инновационного форума. – Северск, 2005. – С.176.
3. **V.Andreev**, A.Buinovskiy, A.Diachenko Investigation of sublimation-desublimation processes of hexafluorosilicate of ammonium // Advanced Inorganic Fluorides: Proceedings of the Second International Siberian Workshop ISIF-2006 on Advanced Inorganic Fluorides. – Tomsk, June 11–16, 2006.– P. 3-6.
4. **V.Andreev**, A.Buinovskiy, A.Diachenko Researches of physicochemical basis of quartz-topaz desiliconization by fluoride and bifluoride of ammonium // Advanced Inorganic Fluorides: Proceedings of the Second International Siberian Workshop ISIF-2006 on Advanced Inorganic Fluorides. –Tomsk, June 11–16, 2006.– P. 7-9.
5. **Андреев В.А.** Исследование взаимодействия $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и NH_4OH . // Материалы отраслевой научно-практической конференции Технология и автоматизация атомной энергетики. – Северск, 2006. – С. 7-9.
6. **Андреев В.А.** Аппаратурно-технологическая схема фторидной технологии получения муллита из кварц-топаза. // Материалы научно-практической конференции Инновации в атомной отрасли: проблемы и решения. – Северск. – С. 13.
7. **Андреев В.А.**, Хорасьев К.А. Термодинамика процессов обескремнивания кварц-топазового концентрата бифторидом аммония. // Материалы научно-практической конференции Инновации в атомной отрасли: проблемы и решения. – Северск, 2006. – С. 25.
8. **Андреев В.А.** Расчет равновесных составов фаз и термодинамических параметров реакций обескремнивания кварц-топаза бифторидом аммония //

Тезисы докладов VII Всероссийской научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск, 2007. – С. 7.

9. **Андреев В.А.** Термодинамика и расчет равновесных составов фаз в процессе обескремнивания кварц-топазового концентрата бифторидом аммония. // Тезисы докладов IV Международной научно-практической конференции «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности». – Томск, 2007 г. – С. 9.

10. **Андреев В.А.** Процессы муллитизации в топазовом концентрате после операции обескремнивания. // Материалы Отраслевой научно-технической конференции «Технология и автоматизация атомной энергетики и промышленности». – Северск, 2007 г. – С. 17.

11. **V.Andreev, A.Buinovskiy, A.Diachenko.** Getting myllite out of topaz concentrate by fluoroammonium technology // Advanced Materials and Processing. Proceedings of Russia-Japan seminar. – Novosibirsk, 2007. – P. 95-96.

12. **Андреев В.А.,** Буйновский А.С., Андреев А.А., Дьяченко А.Н. Обескремнивание топазового концентрата бифторидом аммония // Известия ТПУ. Серия Химия. – №4. – Т. 311. – С. 63-67.

13. **Андреев В.А.,** Буйновский А.С., Крайденко Р.И., Дьяченко А.Н. Исследование способов утилизации гексафторосиликата аммония // Известия ТПУ. Серия Химия. – №4. – Т. 311. – С. 68-72.

14. Вакалова Т.В., Верещагин В.И., Горбатенко В.В., Погребенкова В.В. **Андреев В.А.** Использование топазового сырья в технологии алюмосиликатных огнеупоров // Огнеупоры и техническая керамика. – № 9. – 2007. – С. 42-46.