На правах рукописи

Крайденко Роман Иванович

ФТОРОАММОНИЙНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ НА ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ОКСИДЫ

05.17.02. – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Томск – 2008

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Томский политехнический университет» на кафедре Химическая технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Научный руководитель:

Дьяченко Александр Николаевич к.т.н., доцент, Томский политехнический университет

Официальные оппоненты:

Погребенков Валерий Матвеевич, д.т.н., профессор.

Макасеев Юрий Николаевич, к.х.н., доцент.

Ведущая организация:

ГОУ ВПО «Томский государственный университет»

Защита состоится «____» ____ 2008 г. в ____час. на заседании ДС 212.025.03 в Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 10, ауд. 332. Тел.: +7 (3822) 419140, факс: +7 (3822) 418901

С диссертацией можно ознакомится в Научно-технической библиотеке ТПУ, по адресу г.Томск, ул.Белинского, 53.

Автореферат разослан « » января 2008 г.

Учёный секретарь ДС 212.025.03

700

д.х.н., доцент Жерин И.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Работа посвящена разработке химической технологии разделения многокомпонентных силикатных систем на индивидуальные оксиды с помощью фторида аммония. Технологическая последовательность разложения многокомпонентных систем реализована на примере переработки угольных золошлаков, являющихся источником ряда ценных химических элементов.

Актуальность работы. В настоящее время часто из комплексных руд извлекается один ценный компонент, остальные уходят в шлак. В химической технологии, отвечающей современным требованиям, любой отход производства должен стать коммерческим продуктом, а реагенты, с помощью которых производят выделение продукта, должны подвергаться полной регенерации и возврату в производство. Ежегодно в России образуется около 1,6 миллиардов тонн техногенного сырья. Запасы отходов металлургических, горнодобывающих и химических производств, а также топливно – энергетического комплекса составляют около 80 млрд. тонн, из которых используется только 2%. Объемы запасов техногенных месторождений сопоставимы с находящимися в эксплуатации природными месторождениями, а содержание в них ценных компонентов часто превышает их содержание в рудных концентратах.

Основой минерального и техногенного сырья, как правило, является оксид кремния и оксиды железа, представляющие собой многокомпонентные силикатные системы. Вскрытие кремнезёмистой составляющей представляет определённые химические трудности, а удаления большого количества относительно дешёвой железистой составляющей может привести к нерентабельности всего процесса в целом.

В случае применения классических сульфидных или хлорных технологий, силикатная основа минерала препятствует взаимодействию ценного компонента с реагентом. Пирометаллургические технологии являются высокоэнергозатратными.

Таким образом, разработка технологии разделения многокомпонентных силикатных систем (какими являются угольные и металлургические шлаки) на индивидуальные оксиды с возвратом в процесс всех вспомогательных реагентов является актуальной задачей.

Одной из возможных технологий отвечающих вышеизложенным требованиям является фтороаммонийная технология переработки минерального сырья.

Работа выполнялась в рамках приоритетного направления развития науки и техники в РФ «Рациональное природопользование», соответствует критической технологии «Технологии переработки и утилизации техногенных образований и отходов».

Финансирование научных исследований осуществлялось Администрацией Томской области в рамках государственного заказа, Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, а также в рамках ряда хоздоговорных работ выполняемых в Томском политехническом университете по заказу НПО «Урское» (г.Кемерово), ООО «Хемотек» (г.Томск).

Цель работы. Изучение физико – химических закономерностей процессов взаимодействия оксидов Al, Si, Ca, Ti, Mn, Ni, Cu, Sn, Fe с гидродифторидом аммония, разработать последовательность химических операций, позволяющую произвести разделение многокомпонентных силикатных систем на индивидуальные оксиды фтороаммонийным методом. В соответствии с поставленной целью определены следующие задачи исследований:

 доказать термодинамическую возможность протекания процессов в системе: оксид металла – фторид аммония;

 термогравиметрическими методами изучить механизм реакций взаимодействия фторидов аммония с оксидами металлов с учётом высокой комплексообразующей способности фторидов аммония;

 экспериментально определить кинетические закономерности реакций взаимодействия оксидов с фторидами аммония и их взаимное влияние;

- разработать алгоритм химического фтороаммонийного разделения многокомпонентных оксидных систем;

- на основе полученных данных разработать и экспериментально апробировать технологию переработки угольных золошлаков.

Научная новизна:

 Впервые исследована и экспериментально доказана возможность разделения многокомпонентных оксидных силикатных систем на индивидуальные оксиды, с использованием в качестве вскрывающего реагента только фторида аммония;

 Предложены механизмы реакций взаимодействия оксидов Ca, Mn, Ni, Cu, Fe с фторидами аммония, доказана многостадийность процесса гидрофторирования и последовательное термическое разложение сложных фтороаммонийных комплексов до простых фторидов;

 Предложена и экспериментально доказана химическая последовательность операций, позволяющая перерабатывать угольные золошлаки и выделять из них ценные компоненты.

Практическая ценность работы заключается в возможности использования полученных данных для фтороаммонийной переработки широкого спектра силикатных минеральных смесей в том числе: угольных зол, металлургических шлаков, полиметаллических руд.

Положения выносимые на защиту:

1. Физико – химические закономерности гидрофторирования оксидов алюминия, кремния, кальция, титана, марганца, железа, никеля, меди гидродифторидом аммония;

2. Термодинамический расчёт возможности протекания процессов в системах – оксид металла – фторид аммония;

 Механизм протекания процессов взаимодействия фторидов аммония с оксидами металлов с учётом высокой комплексообразующей способности фторидов аммония;

4. Алгоритм фтороаммонийного разделения многокомпонентных оксидных силикатных систем;

5. Исследования и химическая последовательность разложения золошлака Томской ГРЭС.

Апробация работы.

Основные положения диссертационной работы докладывались на 10 конференциях и семинарах, основные из которых: II Международный Сибирский семинар «Современные неорганические фториды». г. Томск, 2006 г.; IV международная научно – практическая конференция «Физико-технические

проблемы атомной энергетики и промышленности». г. Томск, 2007 г.; Международная конференция по химической технологии. «Химическая технология XT'07». г. Москва, 2007 г.; XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. г. Москва, 2007 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 28 работ, из них: 5 статей в центральной печати, 16 докладов и тезисов докладов в сборниках конференций, 2 патента РФ, 5 заявок на патенты РФ.

Структура диссертации. Диссертация изложена на 137 листах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы. Включает 49 рисунков, 75 таблиц и список литературы из 183 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе рассмотрена возможность использования фторидной технологии для переработки многокомпонентных силикатных систем, ее преимущества и недостатки. Доказана принципиальная возможность применения фторидов аммония при переработки силикатных систем. Дана сравнительная характеристика используемых в настоящее время методов переработки многокомпонентных силикатных систем. Приведен обзор литературы по классификации техногенных силикатов, существующие методы их утилизации и переработки. Приведены источники происхождения, объемы, месторасположение различных шлаков; состав техногенного сырья; области его применения.

Во второй главе изучены физико – химические закономерности процессов взаимодействия оксидов Al, Si, Ca, Ti, Mn, Ni, Cu, Sn, Fe с гидродифторидом аммония.

Процесс разложения минерального сырья с помощью фторидов аммония заключаются в различии свойств фторидов составляющих компонентов. Как правило, некоторые фториды являются летучими и при нагревании, испаряясь или сублимируясь, отделяются от основной массы. Другие фториды являются растворимыми и могут выщелачиваться из профторированной массы. Некоторые подвергаются пирогидролизу или имеют различные pH осаждения. Таким образом, после фторирования в расплаве фторида аммония получается смесь фторидов, а варьируя различиями в физико-химических свойствах фторидов можно подобрать режимы для количественного разделения минеральной смеси на индивидуальные компоненты.

Преимуществом использования фторидов аммония в качестве обескремнивающего агента является возможность его полной регенерации.

$$SiO_2 + 6NH_4F = (NH_4)_2SiF_6 + 4NH_3 + 2H_2O$$

(NH₄)₂SiF₆ + 4NH₄OH = SiO₂ + 6NH₄F + 2H₂O

Оксид кремния выводится из системы в виде гексафторосиликата аммония, летучего выше 320 °C, который подвергается аммиачному гидролизу. Цикл обескремнивания и регенерации фторида аммония можно спроецировать на процессы гидрофторирования других оксидов.

Фторирование оксидов металлов фторидом и гидродифторидом аммония изучено в меньшей степени, а реакции некоторых достаточно распространённых оксидов (Sn, Cu, Mn, Ca) с целью создания технологических процессов практически не изучались. Регенерация осуществляется за счёт того, что оксиды металлов хорошо реагируют с расплавами фторидов аммония при повышенных температурах и не реагируют с раствором фторида аммония в щелочной среде.

Были рассчитаны термодинамические вероятности протекания процессов гидрофторирования оксидов, наиболее часто встречающихся в сырье техногенных месторождений. Нами была использована расчетная программа «TERRA», предназначенная для расчета состава и характеристик произвольных систем с химическими и фазовыми превращениями, которая позволяет моделировать предельно равновесные состояния. Также учитывалось, что при 440 К происходит разложение фторида аммония на NH₃ и NH₄HF₂, гидродифторид разлагается при 511 К на фтороводород и аммиак. Определение равновесия химических реакций производили методом Темкина – Шварцмана, с учетом, что теплоемкость веществ не зависит от температуры.

Приборы и методы анализа. Для определения вида соединений образующихся в результате гидрофторирования в расплаве фторида аммония и температур их разложения были проведены термические анализы. Эксперименты проводились на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА анализаторе – дериватографе марки SDT Q600 с программной обработкой данных TA instruments Universal V4.2E. Масса образца - до 25 Чувствительность весов _ 0.1 мкг. Калориметрическая МΓ. точность/воспроизводимость 2% (по металлическим стандартам). \pm Чувствительность ДТА – 0.001°С. Термопары - Рt / Рt-Rh. Тигли: платиновые: 40 мкл; керамические (Al₂O₃): 40 мкл. Контроль атмосферы образца.

Для исследования кинетических параметров фторирования различных оксидов гидродифторидом аммония была собрана лабораторная установка, представленная на рисунке 1. Точность выдержки температуры $\pm 2^{\circ}$.



Рис. 1. Лабораторная установка для проведения кинетических исследований: 1 – платиновый тигель с навеской; 2 – печь; 3 – весы; 4 – микропроцессорный программный регулятор «Термолюкс»; 5 – блок обработки сигнала весов; 6 – монитор

Кинетический эксперимент проводился методом непрерывного взвешивания реагирующей смеси с автоматической регистрацией массы. Степень превращения определяли по потере массы, которая обусловлена образованием газообразных соединений. Предварительно экспериментально определили скорость разложения гидродифторида аммония при этих же температурах, соответствующие поправки внесены в конечные результаты.

Взаимодействие оксида алюминия с гидродифторидом аммония

Термодинамические данные гидрофторирования оксида алюминия представлены в таблице 1.

Таблица 1. Расчетные значения ΔH^0_t (кДж/моль) и ΔG^0_t (кДж/моль) реакций гидрофторирования Al₂O₃

$AI_2O_3 + 6NH_4F = 3H_2O + 6NH_3 + 2AIF_3$									
Т, К	298	323	400	600	800	1000			
ΔH⁰ _t (кДж/моль)	436	436	435	431	427	424			
ΔG^{0}_{t} (кДж/моль)	34	-0,4	-106	-377	-648	-918			
$Al_2O_3 +$	3NH ₄ F·	HF = 3H	$I_2O + 3N$	$H_3 + 2A$	AIF3				
Т, К	298	400	600	800	1000	1200			
ΔH^{0}_{t} (кДж/моль)	100	65	-5	-74	-144	-213			
ΛG^0 , (K Π K/MOIIL)	57	1.4.1	291	207	405	580			

На рисунке 2 представлены данные термогравиметрического и дифференциальнотермического анализов взаимодействия оксида алюминия (III) с гидродифторидом аммония. Скорость нагрева 5 %/мин.





Рис. 2. Термограмма взаимодействия оксида алюминия с гидродифторидом аммония

Гидродифторид аммония брали с двукратным избытком относительно стехиометрии при условии, что образуются гексафтороалюминат аммония и вода.

При 125,4 °С наблюдается плавление гидродифторида аммония; начинается процесс гидрофторирования оксида алюминия. При 169 °С возгоняется избыточный гидродифторид аммония в виде газообразных аммиака и фтороводорода. В результате нагревания первоначальный фтороаммонийный комплекс алюминия (NH₄)₃AlF₆ · nNH₄F разлагается до (NH₄)₃AlF₆ – 182 °C (48,3 % массы навески); при 228 °C (NH₄)₃AlF₆ начинает разлагаться, при 250 °C (32,1 % массы навески) образуется NH₄AlF₄; который в свою очередь, разлагается до AlF₃ при 354 °C; процессы разложения протекают с выделением газообразных аммиака и фтороводорода. При 631 °C начинается процесс пирогидролиза фторида аммония, который при 667 °C заканчивается образованием Al₂O₃. Аналогичным образом описаны данные термического анализа взаимодействия оксидов железа, меди, кальция, никеля, титана, марганца с гидродифторидом аммония.

На основании термических анализов можно представить следующую последовательность протекания реакции:

$$Al_{2}O_{3}+ NH_{4}F\cdot HF \xrightarrow{126^{\circ}C} (NH_{4})_{3}AlF_{6} \cdot nNH_{4}F \xrightarrow{180^{\circ}C} (NH_{4})_{3}AlF_{6} \xrightarrow{250^{\circ}C} NH_{4}AlF_{4} \xrightarrow{355^{\circ}C} AlF_{3} \xrightarrow{665^{\circ}C} Al_{2}O_{3}$$

Зависимость степени превращения от времени при различных температурах для процесса гидрофторирования оксида алюминия (III) гидродифторидом аммония

представлена на рисунке 3 и описывается уравнением: $\alpha = 1 - \left(1 - 74, 3 \cdot e^{\frac{57600}{8,31T}} \cdot \tau\right)^3$

Энергия активации процесса составила 57,6±2,9 кДж/моль. Процесс лимитируется кинетикой химической реакции. Способ ускорения процесса – повышение температуры.

Взаимодействие оксида кальция с гидродифторидом аммония

Термодинамические данные гидрофторирования оксида кальция представлены в таблице 2.

Таблица 2. Расчетные значения ΔH^0_t (кДж/моль) и ΔG^0_t (кДж/моль) реакций гидрофторирования СаО

$CaO + 2NH_4F = CaF_2 + 2NH_3 + H_2O$									
Т, К	298	400	600	800	1000	1200			
ΔH^{0}_{t} (кДж/моль)	-6	-6	-6	-7	-7	-7			
ΔG^{0}_{t} (кДж/моль)	-142	-189	-281	-372	-464	-555			
$CaO + NH_4F \cdot HF = CaF_2 + NH_3 + H_2O$									
CaO	$+ NH_4F$	•HF = C	2aF2 + N	$H_3 + H_2$	0				
СаО Т, К	+ NH ₄ F 298	\cdot HF = C 400	$\frac{2\mathbf{aF}_2 + \mathbf{N}}{600}$	$\frac{H_3 + H_2}{800}$	1000	1200			
СаО Т, К ΔН ⁰ _t (кДж/моль)	+ NH ₄ F 298 -119	-130	$2aF_2 + N$ 600 -153	$H_3 + H_2$ 800 -175	1000 -198	1200 -221			

На рисунке 4 представлены данные термогравиметрического и дифференциальнотермического анализов взаимодействия оксида кальция (II) с гидродифторидом аммония. Скорость нагрева 10 °/мин.



 Рис.
 4.
 Термограмма

 взаимодействия
 оксида

 кальция
 (II)
 с

 гидродифторидом
 аммония

На основании термических анализов можно представить следующую последовательность протекания реакции:

 $CaO + NH_4F \cdot HF \xrightarrow{126^0 C} CaF_2 \cdot nHF \xrightarrow{140^0 C} CaF_2 \cdot 3HF \xrightarrow{240^0 C} CaF_2$

Кинетика процесса гидрофторирования оксида кальция гидродифторидом аммония не изучалась в связи с высокой скоростью протекания реакции уже при комнатной температуре.

Взаимодействие оксида титана с гидродифторидом аммония

Термодинамические данные гидрофторирования оксида титана представлены в таблице 3.

Таблица 3. Расчетные значения ΔH^0_t (кДж/моль) и ΔG^0_t (кДж/моль) реакций гидрофторирования TiO₂

$2\mathrm{TiO}_2 + 4\mathrm{NH}_4\mathrm{F} = \mathrm{TiF}_4 + 2\mathrm{H}_2\mathrm{O} + 4\mathrm{NH}_3$									
Т, К	298	400	506	600	800	1000			
ΔH^{0}_{t} (кДж/моль)	476	476	476	476	476	475			
$\Delta G_{t}^{0}(\kappa Дж/моль)$	196	1	-0,2	-89	-277	-465			
$TiO_2 + 2NH_4F \cdot HF = TiF_4 + 2H_2O + 2NH_3$									
$110_2 +$	· 2NH4F	\cdot HF = 1	1F4 + 2F	$1_2O + 2\Gamma$	NH ₃				
Т10 ₂ + Т, К	2 NH ₄ F 298	HF = I 400	549	$\frac{1}{600}$	800	1000			
ТЮ ₂ + Т, К ΔH ⁰ _t (кДж/моль)	298 252	$\frac{400}{230}$	$F_4 + 2F_549$ 197	$\frac{1}{600}$ 185	800 141	1000 97			

На рисунке 5 представлены данные термогравиметрического и дифференциальнотермического анализы взаимодействия оксида титана (IV) с гидродифторидом аммония. Скорость нагрева 10 °/мин.



230 C α.% 220 C 80 60 180 C 40 160 C 20 , т., мин 60 n 0 10 20 30 40 50 Рис. 6. Зависимости степени превращения (а) от времени (t) для процесса гидрофторирования оксида титана

Рис. 5. Термограмма взаимодействия оксида титана (IV) с гидродифторидом аммония

На основании термических анализов можно представить следующую последовательность протекания реакции:

$$\text{TiO}_2 + \text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF} \xrightarrow{126^{\circ}C} (\text{NH}_4)_2 \text{TiF}_6 \cdot \text{nNH}_4\text{F} \xrightarrow{225^{\circ}C} (\text{NH}_4)_2 \text{TiF}_6 \xrightarrow{305^{\circ}C} \text{TiF}_4 \xrightarrow{370^{\circ}C} \text{TiO}_2$$

Зависимость степени превращения от времени при различных температурах для процесса гидрофторирования оксида титана (IV) гидродифторидом аммония

представлена на рисунке 6 и описывается уравнением:

$$\alpha = 1 - \left(1 - 1,29 \cdot e^{\frac{39600}{8,31 \cdot T}} \cdot \tau\right)^3$$

Энергия активации процесса составила 39,6±2 кДж/моль. Процесс лимитирует как диффузия, так и кинетика химической реакции, это предполагает влияние не только температуры, но и интенсивности перемешивания реакционной массы на скорость химической реакции.

Взаимодействие оксида марганца с гидродифторидом аммония

Термодинамические данные гидрофторирования оксида марганца представлены в таблице 4.

Таблица 4. Расчетные значения ΔH^0_t (кДж/моль) и ΔG^0_t (кДж/моль) реакций гидрофторирования MnO_2 .

$\mathbf{MnO}_2 + 4\mathbf{NH}_4\mathbf{F} = \mathbf{MnF}_4 + 4\mathbf{NH}_3 + 2\mathbf{H}_2\mathbf{O}$									
Т, К	298	400	600	800	1000	1200			
ΔH^{0}_{t} (кДж/моль)	127	163	125	124	122	121			
$\Delta G_{t}^{0}(\kappa Дж/моль)$	-9	-56	-148	-239	-330	-421			
$MnO_2 + 2NH_4F \cdot HF = MnF_4 + 2NH_3 + 2H_2O$									
$MnO_2 +$	2NH4F	HF = M	nr ₄ + 21	$NH_3 + 2I$	$1_2 O$				
$\frac{MnO_2}{T, K}$	2NH ₄ F· 298	HF = M 400	600	$\frac{1}{800}$	1000	1200			
МпО ₂ + <u> </u>	298 15	$\frac{400}{3}$	$\frac{600}{-9}$	$\frac{1}{800}$ -44	1000 -67	1200 -90			

На рисунке 7 представлены данные термогравиметрического и дифференциальнотермического анализов взаимодействия оксида марганца (IV) с гидродифторидом аммония. Скорость нагрева 10 °/мин.







превращения (α) от времени (t) для процесса гидрофторирования оксида марганца

На основании термических анализов можно представить следующую последовательность протекания реакции:

$$MnO_2 + NH_4F \cdot HF \xrightarrow{126^{0}C} MnF_4 \cdot nNH_4F \xrightarrow{215^{0}C} MnF_4$$

Зависимость степени превращения от времени при различных температурах для процесса гидрофторирования оксида марганца (IV) гидродифторидом аммония

представлена на рисунке 8 описывается уравнением: И

$$\alpha = 1 - \left(1 - 0.64 \cdot e^{-\frac{37800}{8.31 \cdot T}} \cdot \tau\right)^3$$

Энергия активации процесса составила 37,8±1,9 кДж/моль. Процесс лимитирует как диффузия, так и кинетика химической реакции, это предполагает влияние не только температуры, но и интенсивности перемешивания реакционной массы на скорость химической реакции.

Взаимодействие оксида железа с гидродифторидом аммония

Термодинамические данные гидрофторирования оксида железа представлены в таблице 5.

Таблица 5. Расчетные значения ΔH_t^0 (кДж/моль) и ΔG_t^0 (кДж/моль) реакций гидрофторирования Fe₂O₃

$\mathbf{Fe_2O_3} + \mathbf{6NH_4F} = \mathbf{2FeF_3} + \mathbf{3H_2O} + \mathbf{6NH_3}$									
Т, К	298	373	400	600	800	1000			
ΔH^{0}_{t} (кДж/моль)	513	512	512	509	507	505			
$\Delta G_{t}^{0}(\kappa Дж/моль)$	103	-1	-39	-315	-590	-865			
$Fe_2O_3 + $	3NH₄F•l	HF = 2F	eF ₃ + 31	$H_2O + 3I$	NH ₃				
Т, К	298	308	400	600	800	1000			
ΔH^{0}_{t} (кДж/моль)	177	173	142	74	6	-62			
ΔG_{t}^{0} (кДж/моль)	8	-0,7	-79	-225	-348	-454			

Ha рисунке 9 представлены данные термогравиметрического и дифференциальнотермического анализов взаимодействия оксида железа (III) с гидродифторидом аммония. Скорость нагрева 10 °/мин.



190 C

160 C

150 C

t, мин

Рис. 9. Термограмма взаимодействия оксида железа (III) с гидродифторидом аммония

Ha основании термических анализов можно представить следующую последовательность протекания реакции:

$$Fe_{2}O_{3}+NH_{4}F\cdot HF \xrightarrow{126^{0}C} (NH_{4})_{3}FeF_{6} \cdot nNH_{4}F \xrightarrow{210^{0}C} (NH_{4})_{3}FeF_{6} \xrightarrow{255^{0}C} \rightarrow (NH_{4})_{2}FeF_{5} \xrightarrow{290^{0}C} NH_{4}FeF_{4} \xrightarrow{365^{0}C} FeF_{3} \xrightarrow{365^{0}C} Fe_{2}O_{3}$$

Зависимость степени превращения от времени при различных температурах для процесса гидрофторирования оксида железа (III) гидродифторидом аммония

представлена на рисунке 10 и описывается уравнением: $\alpha = 1 - \left(1 - 0.2 \cdot e^{\frac{51000}{8.31T}} \cdot \tau\right)$

Энергия активации процесса составила 31,6±1,6 кДж/моль. Процесс лимитирует как диффузия, так и кинетика химической реакции, это предполагает влияние не только температуры, но и интенсивности перемешивания реакционной массы на скорость химической реакции.

Взаимодействие оксида никеля с гидродифторидом аммония

Термодинамические данные гидрофторирования оксида никеля представлены в таблице 6.

Таблица 6. Расчетные значения ΔH^0_t (кДж/моль) и ΔG^0_t (кДж/моль) реакций гидрофторирования NiO

$NiO + NH_4F = NiF_2 + 2NH_3 + H_2O$									
Т, К	298	374	400	600	800	1000			
ΔH^{0}_{t} (кДж/моль)	172	172	177	170	169	168			
$\Delta G_{t}^{0}(\kappa Дж/моль)$	35	-0,1	-12	-105	-197	-289			
NiO	+ NH ₄ F·	HF = N	iF ₂ + NF	$H_3 + H_2O$)				
Т, К	298	315	400	600	800	1000			
ΔH^{0}_{t} (кДж/моль)	60	58	48	24	0,5	-23			
$\Delta G_{t}^{0}(\kappa Дж/моль)$	5	-0,2	-24	-72	-113	-147			

На рисунке 11 представлены данные термогравиметрического и дифференциальнотермического анализов взаимодействия оксида никеля (II) с гидродифторидом аммония. Скорость нагрева 10 °/мин, атмосфера образца – атмосферный воздух.





Рис. 11. Термограмма взаимодействия оксида никеля (II) с гидродифторидом аммония

На основании термических анализов можно представить следующую последовательность протекания реакции:

никеля

NiO+NH₄F·HF $\xrightarrow{126^{\circ}C}$ NH₄NiF₃·nNH₄F $\xrightarrow{200^{\circ}C}$ NH₄NiF₃ $\xrightarrow{295^{\circ}C}$ NiF₂ $\xrightarrow{295^{\circ}C}$ NiO Зависимость степени превращения от времени при различных температурах для процесса гидрофторирования оксида никеля (II) гидродифторидом аммония представлена на рисунке 12 и описывается уравнением:

$$\alpha = 1 - \left(1 - 13,44 \cdot e^{\frac{49200}{8,31 \cdot T}} \cdot \tau\right)^3$$

Энергия активации процесса составила 49,2±2,5 кДж/моль. Процесс лимитируется кинетикой химической реакции. Способ ускорения процесса – повышение температуры.

Взаимодействие оксида меди с гидродифторидом аммония

Термодинамические данные гидрофторирования оксида меди представлены в таблице 7.

Таблица 7. Расчетные значения ΔH^0_t (кДж/моль) и ΔG^0_t (кДж/моль) реакций гидрофторирования СиО

$\mathbf{CuO} + \mathbf{2NH}_{4}\mathbf{F} = \mathbf{CuF}_{2} + \mathbf{2NH}_{3} + \mathbf{H}_{2}\mathbf{O}$									
Т, К	298	400	435	600	800	1000			
ΔH^{0}_{t} (кДж/моль)	198	198	198	199	199	199			
$\Delta \mathbf{G}^{0}_{t}$ (кДж/моль)	62	16	-0,1	-75	-167	-258			
CuO	+ NH ₄ F·	\cdot HF = C	$uF_2 + NI$	$H_3 + H_2O$)				
Т, К	298	400	416	600	800	1000			
ΔH^{0}_{t} (кДж/моль)	86	74	73	52	30	8			
$\Delta \mathbf{G}_{t}^{0}$ (кДж/моль)	32	4	-0,1	-43	-82	-116			

На рисунке 13 представлены данные термогравиметрического и дифференциальнотермического анализа взаимодействия оксида меди (II) с гидродифторидом аммония. Скорость нагрева 10 °/мин, атмосфера образца – атмосферный воздух.





оксида

Рис. 13. Термограмма взаимодействия оксида меди (II)для с гидродифторидом аммония гидрофторирования



На основании термических анализов можно представить следующую последовательность протекания реакции:

$$CuO + NH_4F \cdot HF \xrightarrow{126^0C} CuF_2 \cdot nHF \xrightarrow{212^0C} CuF_2 \cdot 0,5HF \xrightarrow{260^0C} CuF_2$$

Зависимость степени превращения от времени при различных температурах для процесса гидрофторирования оксида меди (II) гидродифторидом аммония

представлена на рисунке 14 и описывается уравнением: $\alpha = 1 - \left(1 - 1.5 \cdot e^{\frac{41200}{8.31 \cdot T}} \cdot \tau\right)^3$

Энергия активации процесса составила 41,2±2,1 кДж/моль. Процесс лимитируется кинетикой химической реакции. Способ ускорения процесса – повышение температуры.

Термический анализ и выдерживание оксида олова (IV) в расплаве фторида аммония при 240 °C в течении 3 ч. не привело к фторированию образца. На основание кинетических исследований можно сделать вывод, что за 120 минут при 240 °C происходит полное фторирование исследуемых оксидов, основным фактором повышающим скорость процессов фторирования служит перемешивание и увеличение времени реагирования, повышение температуры выше 240 °C не целесообразно, в связи с разложением гидродифторида аммония выше данной температуры на газообразные аммиак и фтороводород.

Термодинамические, термические и кинетические исследования взаимодействия различных оксидов с фторидами аммония и хлоридом аммония позволили разработать и апробировать химическую последовательность представленную на рисунке 15.





Была приготовлена смесь из 9 оксидов. Оксиды смешивались в равных пропорциях, обрабатывалась кипящей азотной кислотой, для гомогенизации компонентов, и прокаливались при 900 °C.

Предварительно измельчённый спек смешивали с фторидом аммония и нагревали ло температуры 200 °C. При температуре 350 – 400 °C происхолит сублимационное отделение летучих фторидных соединений титана и кремния. Отделённые таким образом титан и кремний разделяли методом пирогидролиза. При обработке смеси фторидов титана и кремния водяным паром при температуре 300 – 350 °C фторид титана подвергается пирогидролизу и выпадает в твёрдом виде, в виде оксида титана, гексафторосиликат аммония пирогидролизу не подвергается и в виде газа поступал на стадию аммиачного гидролиза и осаждается в виде оксида кремния, раствор может быть подвергнут упариванию для получения фторида аммония. После отделения летучих фторидов в твёрдом остатке остаются фториды железа, меди, алюминия, кальция, никеля, марганца и оксид олова. Твёрдый остаток подвергали пирогидролизу при температуре 300 °C с последующим водным выщелачиванием и фильтрационным разделением пульпы. В результате проведённых операций в раствор переходят фториды никеля и марганца, в твёрдый остаток переходят фторид кальция и алюминия, оксиды меди, олова и железа. Перешедшие в раствор фториды обрабатывали аммиачной водой, в осадок выпадает гидроксид марганца, а в раствор переходят аммиакат никеля и фторид аммония. При упаривании такого раствора аммиакат никеля преврашается в гидроксид никеля и выпалает в осадок. После разбавления раствор подвергали фильтрации – в твердом виде выделяется гидроксид никеля, при упаривании регенерировали аммиак и фторид аммония. Оставшиеся в твёрдом виде фторид кальция и алюминия, оксиды железа, олова и меди обрабатывали хлоридом аммония, температура 300 – 350 °C, при этом происходило сублимационное отделение летучего трихлорида железа, в твёрдом остатке оставался хлорид меди, фториды кальция и алюминия и оксид олова. Газообразный трихлорид железа десублимировали, обрабатывали аммиаком, в результате в твёрдую фракцию выпадает гидроксид железа, а в раствор переходит регенерированный хлорид аммония. Оставшиеся в твердом виле после гидрохлорирования хлорид меди и фториды кальция и алюминия и оксид олова подвергают водному выщелачиванию, полученную пульпу фильтровали. В раствор переходит хлорид меди, в твёрдом виде выделяются фториды кальция и алюминия и оксид олова. Раствор хлорида меди подвергали аммиачному гидролизу для осаждения гидроксида меди и регенерации хлорида аммония. Фториды кальция и алюминия и оксид олова подвергали пирогидролизу при температуре 600 °C с последующим сернокислотным выщелачиванием и фильтрационным разделением пульпы. В твердом виде отделяется сульфат кальция, в раствор переходят сульфаты алюминия и олова. Раствор сульфатов алюминия и олова подвергали аммиачному гидролизу для осаждения гидроксидов алюминия и олова, которые разделяли путем постепенного увеличения рН раствора. Твердые гидроксиды алюминия и олова отфильтровывали от раствора сульфата аммония.

Элементный состав продуктов фтороаммонийной переработки изучался методом рентгенофлуоресцентного анализа на энергодисперсионном спектрометре Quant'X (Thermo Electron Corp) с полупроводниковым Si (Li) детектором с Пельтье охлаждением. Для возбуждения характеристического возбуждения использовали рентгеновскую трубку с Rh – анодом с ускоряющим напряжением до 50 кВ. Исследования образцов проводили в трех диапазонах: с ускоряющим напряжением 7 кВ (Si, Al, Ca, K), 20 кВ (Ti, Mn, Ni, Fe, Cu) и 50 кВ (Sn).

Для количественного анализа были приготовлены калибровочные образцы из оксидов марки «хч», калий вводили в виде раствора КОН. Содержание оксидов в алюмосиликатной матрице варьировалось от 0,5 до 5 % масс. Также для количественного анализа была приготовлена серия образцов с содержанием оксидов от 9 до 11 % масс. По каждому элементу была построена калибровочная кривая с учетом влияния матричных эффектов. По стандартным образцам с известным содержанием оксидов рассчитана относительная ошибка измерения: по элементам матрицы до 5 % отн., по TiO₂ 2 %, для других оксидов 10 % отн.

Все операции, показанные на технологической карте, реализуемы в промышленных масштабах. Химической промышленностью выпускаются необходимые аппараты, основные из них: барабанные вращающиеся печи, аппараты с мешалками, вакуумные фильтры и пресс – фильтры.

Таким образом, была достигнута поставленная задача – разработана химическая последовательность разделения многокомпонентной силикатной смеси на индивидуальные оксиды фтороаммонийным методом.

В третей главе описана апробация полученных результатов на техногенном сырье – золошлаке Томской ГРЭС.

Представлены термические анализы, кинетические исследования гидрофторирования золошлаков Томской ГРЭС, разработана и лабораторно опробированна технологическая последовательность переработки золошлаков Томской ГРЭС.

Состав золошлака Томской ГРЭС приведен в таблице 9.

Таблица 9. Состав золошлака Томской ГРЭС

	Al_2O_3	SiO ₂	TiO ₂	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	CuO	CaO	KOH
Шлак	21	65,9	0,8	0,2	5	0,1	4	3
Томской								
ГРЭС, %								

На рисунке 16 представлены данные термогравиметрического и дифференциальнотермического анализов взаимодействия золошлака Томской ГРЭС с гидродифторидом аммония. Скорость нагрева 5 °/мин в токеаргона.



Рис. 16. Термический анализ взаимодействия шлака Томской ГРЭС с гидродифторидом аммони Данные термического анализа свидетельствуют о полном протекании процесса гидрофторирования золошлака и сублимационном отделении кремния и титана.

Выдерживание 3 г золошлака и 17,1 г NH₄F·HF при температуре 180 °C в течение 60 минут и последующем водном выщелачивание привело к потере массы на 1,64 г, что подтвердило данные термического анализа о возможности вскрытия золошлака гидродифторидом аммония.

На основании схемы разделения многокомпонентных силикатных смесей представленной на рисунке 15 была разработана химическая последовательность переработки золошлака Томской ГРЭС, представленная на рисунке 17.



Рис. 17. Химическая последовательность переработки золошлака Томской ГРЭС

Была поставлена цель - получить из золошлака Томской ГРЭС оксид кремния фтороаммонийным методом. Для этого предварительно измельченный шлак смешивали с гидродифторидом аммония и нагревали до температуры 230 °С в течение 3 часов, происходило гидрофторирование шлака. Далее смесь фторидов нагревали до 400 °С происходило сублимационное отделение кремния и титана. Гексафторосиликат кремния и гексафторотитанат аммония десублимировали, растворяли в воде и подвергали аммиачному осаждению, в результате которого образуется оксид кремния и гидроксид титана, которые отфильтровывали и сушили до получения оксидов. Раствор, оставшийся после аммиачного осаждения кремния и титана, подвергался упариванию для получения гидродифторида аммония.

Данные ренгенофлуорисцентного анализа показали соответствие полученного оксида кремния сорту «Белая сажа БС-120» ГОСТ 18307-78.

Таким образом, была достигнута поставленная задача – выделение ценного компонента из золошлака Томской ГРЭС.

Выводы:

1. Проведено исследование взаимодействия ряда оксидов с гидродифторидом аммония и определено, что Al₂O₃, Fe₂O₃ образуют с фторидами аммония сложные фтороаммонийные соединения – гексафторометаллаты аммония; NiO образует тетрафторометаллат аммония; MnO₂ – образует пентафторметаллат аммония; такие оксиды, как CaO, CuO – фторируются до истинных фторидов. Взаимодействие оксида олова (IV) с гидродифторидом аммония не обнаружено.

2. Рассчитано, что термодинамически оптимальная температура для гидрофторирования многокомпонентных силикатных смесей 500 ± 20 К. При более низкой температуре возникают затруднения полного протекания реакций, повышение температуры не целесообразно, в связи с разложением гидродифторида аммония выше данной температуры на газообразные аммиак и фтороводород.

3. На основании термогравиметрических анализов найдены температуры разложения фторидных соединений Al, Fe, Ni, Mn, Ca, Cu, образующихся в результате гидрофторирования в расплаве гидродифторида аммония. Температура образования фторидов алюминия 355 °C, кальция 240 °C, марганца 215 °C, железа 365 °C, никеля 295 °C, меди 260 °C.

4. Экспериментально определены зависимости степени превращения от времени при различных температурах для процесса гидрофторирования оксидов алюминия (III), железа (III), никеля (II), марганца (IV), кальция (II), меди (II) с гидродифторидом аммония.

5. Рассчитаны энергии активации и рекомендованны способы интенсификации данных процессов. Энергия активации гидрофторирования NH₄F·HF при атмосферном давлении оксида алюминия составила 57,6 кДж/моль, процесс лимитируется кинетикой химической реакции, оксида марганца 37,8 кДж/моль, процесс лимитируется как диффузией, так и кинетикой химической реакции, оксида железа 31,6 кДж/моль, процесс лимитируется как диффузией, так и кинетикой химической реакции, оксида никеля 49,2 кДж/моль, процесс лимитируется кинетикой химической реакции, оксида меди 41,2 кДж/моль, процесс лимитируется кинетикой химической реакции, оксида меди 41,2 кДж/моль, процесс лимитируется кинетикой химической реакции.

6. Экспериментально доказана возможность разделения многокомпонентных оксидных силикатных смесей на индивидуальные оксиды, с использованием в качестве вскрывающего реагента только фторидами аммония.

7. Разработана и апробирована химическая последовательность переработки угольных золошлаков, которые могут являться крупными сырьевыми.

Список научных трудов, опубликованных соискателем по теме диссертации:

1. Андреев А.А., Белоусов П.С., Крайденко Р.И. Фтороаммонийный метод выделения ценных компонентов из медеплавильных шлаков. Сборник тезисов докладов VIII международная студенческая научная конференция. «Полярное сияние – 2005». – С.Петербург. 2005. – с. 248 – 249

2. Андреев А.А., Большанин М.В., Крайденко Р.И. Фторидный способ получения муллита. Сборник тезисов докладов VIII международная студенческая научная конференция. «Полярное сияние–2005». – С.Петербург. 2005. – с.267 – 268

3. Андреев А.А., Буйновский А.С., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Обескремнивание кварц-топазовых руд фторидами аммония. Сборник тезисов докладов III международная научно-практическая конференция «Физико-технические проблемы атомной энергии и промышленности» г. Томск, 2005 г. Изд. ТПУ. с.69

4. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Кинетические исследования взаимодействия фторида и хлорида аммония с компонентами техногенного сырья. Труды II международного сибирского семинара «Современные неорганические фториды» (INTERSIBFLUORINE – 2006). – Томск. 2006. – с. 6 – 10

5. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Термодинамические исследования взаимодействия фторида и хлорида аммония с компонентами техногенного сырья. Труды II международного сибирского семинара «Современные неорганические фториды» (INTERSIBFLUORINE – 2006). – Томск. 2006. – с. 11 – 14 6. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Фторидная переработка ильменита. Труды II международного сибирского семинара «Современные неорганические фториды» (INTERSIBFLUORINE – 2006). – Томск. 2006. – с. 11 – 14 6. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Фторидная переработка ильменита. Труды II международного сибирского семинара «Современные неорганические фториды» (INTERSIBFLUORINE – 2006). – Томск. 2006. – с. 15 – 19

7. Андреев А.А., Буйновский А.С., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Переработка алюмосиликатных руд фторидным методом. Новые огнеупоры. №5.2006.– с.8–11

8. Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Способ получения металлосодержащей добавки. Решение о выдаче патента по заявке на изобретение № 2006121314/15(023140) от 15.06.2006

9. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Фтороаммонийное вскрытие металлургических шлаков. Сборник тезисов докладов IV Международная научная конференция «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий». – Томск. 2006. – с. 23 – 25

10. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И., Милютин Н.Д. Фтороаммонийное вскрытие металлургических шлаков. Сборник тезисов докладов IV Международная научная конференция «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий». – Томск. 2006. – с. 23–25

11. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Способ разложения бериллиевых концентратов. Заявка на патент РФ №2006139578 от 7.11.2006

12. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Способ разделения минеральной оксидной смеси на индивидуальные компоненты. Заявка на патент РФ №2006139585 от 7.11.2006

13. Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Способ хлороаммонийного обезжелезивания минерального сырья. Решение о выдаче патента по заявке на изобретение № 2006105368/15(005800) от 20.02.2006

14. Крайденко Р.И. Разработка фтороаммонийной технологии переработки техногенного сырья. Материалы Всероссийской конференции аспирантов и студентов по приоритетному направлению «Рациональное природопользование» - Ярославль. 2006. – с. 98 – 100

15. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Способ получения трифторида калия. Заявка на патент РФ №2007111292 от 27.03.2007

16. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Способ фтороаммонийной переработки германийсодержащего сырья. Заявка на патент РФ №2007132419 от 27 августа 2007

17. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Фтороаммонийная технология получения пигментного диоксида титана из ильменита. Сборник тезисов докладов IV международная научно – практическая конференция «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности». – Томск. 2007. – с. 78

18. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Технология получения поликристалического кремния фторидным способом. Сборник тезисов докладов IV международная научно – практическая конференция «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности». – Томск. 2007. – с. 79

19. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Переработка бериллиевого сырья с помощью фторида аммония. Сборник тезисов докладов IV международная научно – практическая конференция «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности». – Томск. 2007. – с. 80

20. Крайденко Р.И. Переработка шлаков угольной промышленности с помощью гидродифторида аммония. Сборник тезисов докладов XIII Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» – Томск. 2007. Т3. – с. 222 – 224

21. Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Выделение ценных компонентов из металлургических и угольных шлаков. Тезисы VIII Всероссийской научно – практическая конференция студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» – Томск. 2007. – с. 34 – 35

22. Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Переработка медеплавильных шлаков галогеноаммонийным методом. Сборник тезисов докладов Химическая технология: Сборник тезисов докладов Международной конференции по химической технологии XT'07 – Москва. Т.4. 2007. с. 238 – 240

23. Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Разделение металло – оксидного силикатного сырья на индивидуальные компоненты с помощью фторида аммония. Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 5 т.; т. 3. – М.: Граница, 2007. – с. 11

24. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Фтороаммонийный способ переработки ильменита. Химическая промышленность сегодня. №9.2007 – с.13–17

25. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Галогеноаммонийное разделение минеральной оксидной смеси на индивидуальные компоненты. Химическая промышленность сегодня. №3. 2007. – с. 6 – 11

26. Андреев В.А., Буйновский А.С., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Исследования способов утилизации гексафторосиликата аммония. Известия Томского политехнического университета. т.311. №3. 2007. – с. 34 – 37

27. Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Разделение кремний – железо – медно – никелевого концентрата фтороаммонийным методом на индивидуальные оксиды. Известия Томского политехнического университета. т.311. №3. 2007. – с. 38 – 41

28. Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Способ хлороаммонийного выделения оксидов меди и никеля из сырья с последующим их разделением. Заявка на патент РФ №2007137531 от 9.10.2007

* * *