

На правах рукописи

Борисов Вадим Андреевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДА АММОНИЯ
С ОКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ 4 ПЕРИОДА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ
СИСТЕМЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА**

05.17.02. – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2010

Работа выполнена на кафедре Химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов в ГОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Научный руководитель:

кандидат химических наук

Крайденко Роман Иванович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Погребенков Валерий Матвеевич

кандидат химических наук, доцент
ГОУ ВПО «ОмГУ
им. Ф.М. Достоевского»

Калинина Татьяна Анатольевна

Ведущая организация:

ГОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Защита состоится «...» декабря 2010 г. в ... час. на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций ДС 212.025.03 при Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 2, (корп. 10), ауд. 332.
Тел/факс: 8 (3822) 419140; gerin_i@phtd.tpu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу г.Томск, ул.Белинского, 53.

Автореферат разослан ____ ноября 2010 г.

Ученый секретарь совета
по защите докторских и кандидатских
диссертаций ДС 212.025.03 доктор
химических наук, профессор

_____ И.И. Жерин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Работа посвящена исследованию процессов взаимодействия хлорида аммония с оксидами металлов 4 периода периодической системы Д.И. Менделеева и идентификации продуктов взаимодействия.

Актуальность работы.

Хлорид аммония является перспективным хлорирующим агентом. Известно использование хлорида аммония в технологии безводных хлоридов редкоземельных элементов, аффинаже металлов платиновой группы.

В последнее время активно изучаются хлорометаллаты аммония: $(\text{NH}_4)_2\text{MnCl}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CoCl}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{NiCl}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$, получаемые, смешением растворов хлоридов металлов и NH_4Cl .

Все существующие методы связаны с использованием растворов хлорида аммония, недостатками которых являются:

- низкая реакционная способность;
- невозможность получения безводных хлоридов металлов в одну стадию.

Получение хлорометаллатов аммония методом твердофазного спекания оксидов металлов с хлоридом аммония позволит значительно расширить возможности их применения.

Полиметаллические руды содержат оксиды Fe, Ca, Cu, Co, Ni, Cr, входящие с редкими и радиоактивными в устойчивые геохимические ассоциации. Перечисленные элементы находятся в 4 периоде периодической системы Д.И. Менделеева. Существуют описания способов переработки окисленных медных, никелевых и марганцевых руд с помощью NH_4Cl .

В процессе взаимодействия оксидов металлов с хлоридом аммония образуются продукты, отличающиеся по физическим свойствам от хлоридов металлов. При взаимодействии оксида никеля с хлоридом аммония образуются: NiCl_2 , $\text{NiCl}_2 \cdot x\text{NH}_4\text{Cl}$, при температуре выше 300 °С может произойти восстановление никеля до металла. Поэтому для использования кристаллического NH_4Cl в процессах твердофазного спекания необходимо изучить механизмы протекания реакций и идентифицировать продукты взаимодействия хлорида аммония с оксидами металлов, прежде всего 4 периода периодической системы Д.И. Менделеева.

Работа выполнялась в рамках приоритетного направления развития науки и техники РФ «Рациональное природопользование».

Цель работы. Изучить физико – химические закономерности процессов взаимодействия оксидов CaO, Sc_2O_3 , TiO_2 , V_2O_4 , Cr_2O_3 , MnO, MnO_2 , Fe_2O_3 , CoO, NiO, CuO, ZnO, Ga_2O_3 и GeO_2 с хлоридом аммония, идентифицировать продукты их взаимодействия.

В соответствии с поставленной целью определены следующие **задачи исследований**:

- определить термодинамическую возможность протекания процессов в системе: оксид металла – хлорид аммония;
- термическими методами анализа изучить последовательности реакций взаимодействия хлорида аммония с оксидами металлов с учётом комплексообразующей способности хлорида аммония;

- методами химического анализа установить элементный состав продуктов взаимодействия хлорида аммония с оксидами металлов;
- методами рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии определить, какие соединения образуются в результате взаимодействия хлорида аммония с оксидами металлов;
- определить лимитирующие стадии процессов протекающих при взаимодействии оксидов металлов с хлоридом аммония.

Научная новизна.

1. Впервые доказаны последовательности реакций взаимодействия оксидов CaO , MnO , MnO_2 , CoO , NiO , ZnO и Ga_2O_3 с хлоридом аммония, доказана многостадийность процесса гидрохлорирования и последовательное термическое разложение хлораммонийных комплексов металлов до простых хлоридов.

2. Методами химического и рентгенофазового анализов, инфракрасной спектроскопии впервые установлено, что продуктами взаимодействия оксидов металлов с хлоридом аммония являются хлорометаллаты аммония и хлориды металлов.

3. Впервые определены кинетические характеристики процессов взаимодействия CaO , MnO , MnO_2 , CoO , NiO , ZnO и Ga_2O_3 с хлоридом аммония.

Практическая ценность работы заключается в возможности использования полученных данных для хлораммонийной переработки окисленных руд, производства безводных хлоридов металлов и хлорометаллатов аммония.

Положения выносимые на защиту.

- Экспериментально установленные температуры начала взаимодействия CaO , MnO , MnO_2 , CoO , NiO , ZnO и Ga_2O_3 с хлоридом аммония.
- Последовательности реакций взаимодействия хлорида аммония с CaO , MnO , MnO_2 , Fe_2O_3 , CoO , NiO , CuO , ZnO и Ga_2O_3 с учётом комплексообразующей способности хлорида аммония.
- Результаты идентификации продуктов взаимодействия хлорида аммония с оксидами металлов, с использованием методов инфракрасной спектроскопии, химического и рентгенофазового анализов.
- Кинетические закономерности реакций взаимодействия оксидов металлов 4 периода периодической системы Д.И. Менделеева с хлоридом аммония.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных и Российских конференциях, симпозиумах и семинарах: XVI международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Москва, 2009; II Всероссийской молодежной научно-технической конференции «Россия молодая: передовые технологии – в промышленность». Омск, 2009; X Юбилейной всероссийской конференции студентов и аспирантов "Химия и химическая технология в XXI веке". Томск, 2009; XVI Рабочей группе «Аэрозоли Сибири». Томск, 2009; 7 международной научно-технической

конференции «Динамика систем, механизмов и машин». Омск, 2009; XIV международном симпозиуме имени академика М.А. Усова: «Проблемы геологии и освоения недр». Томск, 2010.

Публикации. Основные положения диссертации изложены в 18 работах, включая 1 патент и 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ.

Структура диссертации. Диссертация изложена на 126 листах машинописного текста и состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы. Включает 52 рисунка, 41 таблицу и список литературы из 106 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования взаимодействия оксидов металлов 4 периода с хлоридом аммония, определена цель, сформулированы задачи для достижения поставленной цели, показана научная новизна и практическая ценность диссертационной работы, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрены физико-химические свойства хлорида аммония, позволяющие использовать его в качестве вскрывающего агента при переработке окисленных полиметаллических руд. Обоснован интервал температур (300 – 340 °С), оптимальный для хлораммонийного вскрытия полиметаллических руд. На примере переработки медной и никелевой руд, а так же на способе удаления балластной примеси железа показана универсальность хлораммонийного способа, возможность регенерации хлорида аммония и инертность его по отношению к вмещающей алюмосиликатной породе. Обоснован выбор оксидов металлов 4 периода периодической системы Д.И. Менделеева для изучения их взаимодействия с хлоридом аммония. Показана недостаточная изученность процессов происходящих при взаимодействии хлорида аммония с оксидами металлов и продуктов их взаимодействия.

Во второй главе исследовано взаимодействие хлорида аммония с CaO , Sc_2O_3 , TiO_2 , V_2O_4 , Cr_2O_3 , MnO , MnO_2 , Fe_2O_3 , CoO , NiO , CuO , ZnO , Ga_2O_3 и GeO_2 . Описаны приборы и методы анализов, которые использовались для установления механизма гидрохлорирования оксидов металлов хлоридом аммония. Термодинамические расчеты, проводили методом Темкина – Шварцмана. Для определения механизма протекания процессов взаимодействия оксидов металлов 4 периода с хлоридом аммония проведены термические анализы. Кинетические исследования проводились методом непрерывного взвешивания реагирующей смеси с автоматической регистрацией массы. Степень превращения определяли по потере массы, которая обусловлена образованием газообразных аммиака и воды. Предварительно экспериментально определили скорость разложения хлорида аммония при этих же температурах, соответствующие поправки внесены в конечные результаты.

Исследование термического разложения хлорида аммония показало, что в интервале температур 188 – 203 °С происходит фазовый переход второго

рода (наблюдается эндоэффект, масса не изменяется), в интервале температур 196 – 298 °С хлорид аммония возгоняется (наблюдается эндоэффект в интервале температур 210 – 315 °С).

Согласно термодинамическим расчетам (рис.1) взаимодействие хлорида аммония с оксидами металлов MnO, CoO, NiO, CuO и ZnO возможно в интервале температур 500 – 1000 К. Оксид галлия (III) реагирует при температуре выше 600 К, оксиды кальция и марганца (IV) реагируют во всем интервале температур. Оптимальный интервал температур для вскрытия руд содержащих оксиды металлов 4 периода периодической системы Д.И. Менделеева является 550 – 610 К. При температуре 611 К давление NH_3 и HCl над хлоридом аммония, становится равным атмосферному. При температуре выше 650 К разложение хлорида аммония происходит быстрее, чем реакции взаимодействия.

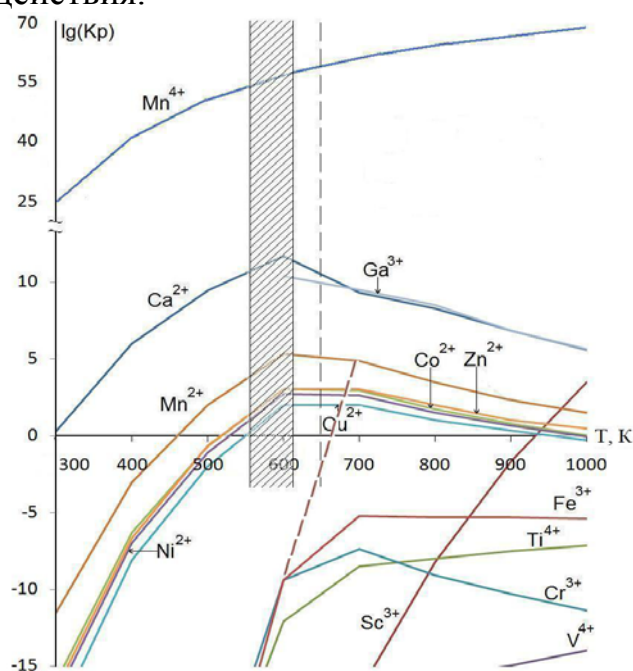


Рис. 1. Зависимости $\lg(Kp)$ от температуры для реакций взаимодействия хлорида аммония с оксидами металлов 4 периода периодической системы Д.И. Менделеева.

Для d-элементов 4 периода периодической системы Д.И. Менделеева характерно, что при 600 К их взаимодействие с хлоридом аммония термодинамически вероятно и константы равновесия очень близки. Вероятность взаимодействия хлорида аммония с оксидом кальция (II) выше, чем у d-элементов, что связано более выраженными основными свойствами оксида кальция.

Четкой связи между температурой начала взаимодействия хлорида аммония с оксидами металлов 4 периода периодической системы Д.И. Менделеева и порядковым номером не наблюдается (рис. 2), однако для оксидов кальция, цинка (II) и галлия (III) она на 20 К меньше, чем у оксидов марганца (II), марганца (IV), железа (III), кобальта (II), никеля (II) и меди (II). Температура начала взаимодействия хлорида аммония с оксидом кобальта

(II) на 20 К ниже температур начала взаимодействия хлорида аммония с оксидами железа (III), никеля (II) и меди (II).

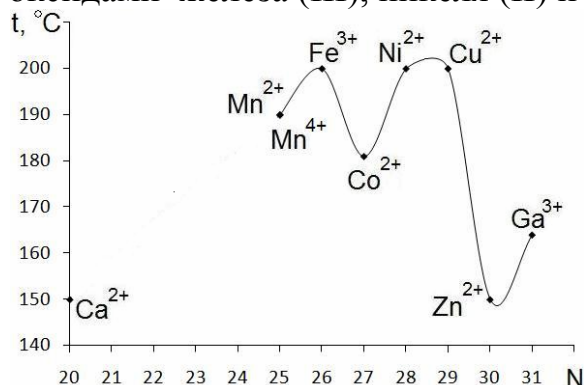


Рис. 2. Зависимость температуры начала взаимодействия оксида металла 4 периода от порядкового номера в периодической системе Д.И. Менделеева

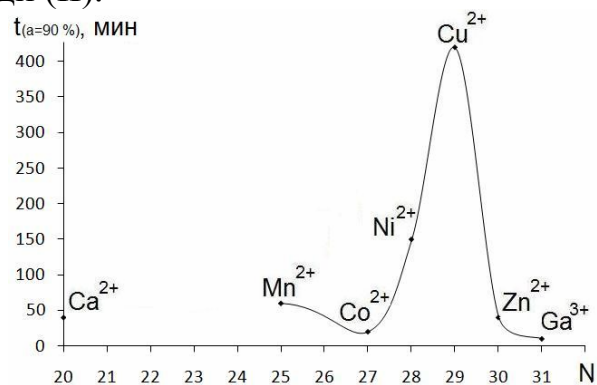


Рис. 3. Зависимость времени 90 %-ного взаимодействия оксидов металлов 4 периода от порядкового номера в периодической системе Д.И. Менделеева при температуре 583 К

Хлорид аммония взаимодействует с оксидами кальция, марганца (II), кобальта (II), цинка (II) и галлия (III) за 10-60 минут, с оксидами марганца (IV), никеля (II) и меди (II) за 90-420 минут. С оксидом железа (III) хлорид аммония при температуре 583 К не взаимодействует до степени 90 % (рис. 3). Данные о температурах начала взаимодействия хлорида аммония с оксидами кобальта (II), никеля (II), меди (II) и цинка (II) хорошо коррелирует со временем 90 %-ного их взаимодействия. Эти данные могут стать основанием для разработки технологии селективного извлечения кобальта из никель-кобальтовых руд, или цинка из медно-цинковых руд.

В третьей главе идентифицированы продукты взаимодействия хлорида аммония с оксидами металлов 4 периода периодической системы Д.И. Менделеева.

Для идентификации продуктов взаимодействия хлорида аммония с оксидами металлов 4 периода использовали методы химического, рентгенофлуоресцентного и атомно-эмиссионного элементных анализов, рентгенофазовый анализ и инфракрасную спектроскопию. Атомно-эмиссионный анализ проводился на спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP6300 Duo. Рентгено-флуоресцентный анализ проводили на рентгено-флуоресцентном спектрометре Quant`X. Ик-спектроскопию проводили на фурье – спектрометре NICOLET 6700 Thermo Electron Corporation в диапазоне волновых чисел 50 – 4000 см⁻¹. Рентгенофазовый анализ проводили на приборе ДРОН – 3М с медным антикатодом.

Взаимодействие оксида марганца (II) с хлоридом аммония

Термический анализ проводили в интервале температур 20 – 600 °С, в атмосфере воздуха, при скорости нагрева 5 °/мин. Использовали смесь 0,50 г – MnO (14,2 %) и 3,01 г – NH₄Cl (85,8 %). Для анализа использовали навеску массой 20 мг.

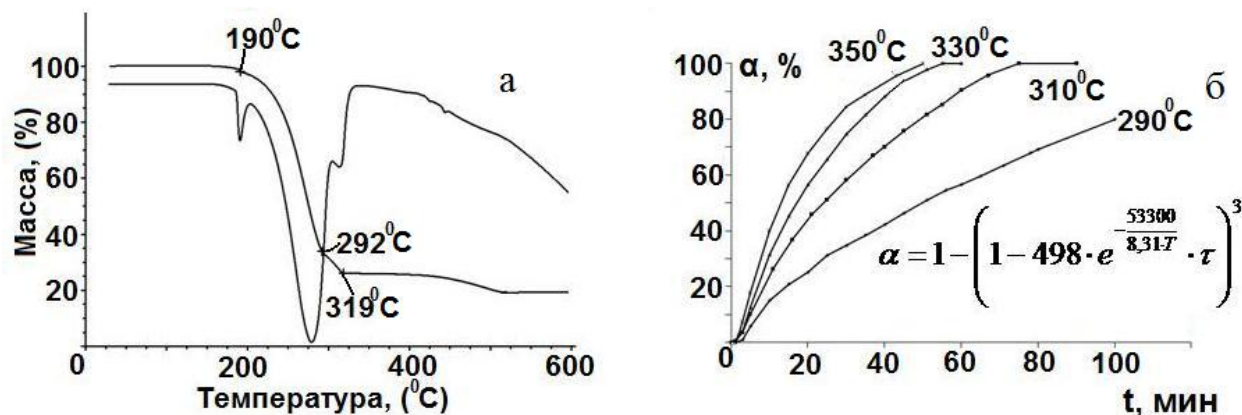
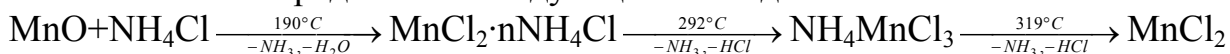


Рис. 7. а) ТГА/ДСК анализ и б) кинетика взаимодействия MnO с NH₄Cl

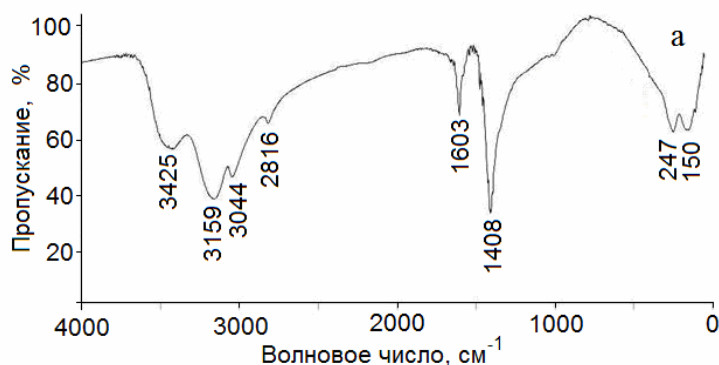
Взаимодействие оксида марганца (II) с хлоридом аммония начинается при 190 °С (рис. 7). Условно принимаем, что в интервале температур 190 – 292 °С состав продукта описывается формулой $\text{MnCl}_2 \cdot n\text{NH}_4\text{Cl}$, где: $n \geq 1$, величина, зависящая от избытка хлорида аммония. При температуре 292 °С на ТГ-кривой появляется перегиб, соответствующий соединению с условным обозначением $\text{MnCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$, предположительно NH_4MnCl_3 . На кривой ДСК наблюдается глубокий эндоэффект в интервале температур 200 – 332 °С, не разрешенный в следствие перекрывания эффектов разложения соединений $\text{MnCl}_2 \cdot n\text{NH}_4\text{Cl}$ и $\text{MnCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$.

Вероятный механизм взаимодействия оксида марганца (II) с хлоридом аммония можно представить следующей последовательностью:



Зависимость степени превращения от времени при различных температурах процесса хлорирования оксида марганца (II) хлоридом аммония с достаточной точностью описывается уравнением сокращающейся сферы. Энергия активации процесса составила 53,3 кДж/моль. Процесс лимитируется скоростью химической реакции.

Для идентификации продукта состава $\text{MnCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ спекали смесь хлорида аммония (15,8 г) с оксидом марганца (II) (5,00 г), реакцию проводили до прекращения выделения газообразных продуктов реакции – аммиака и воды при температуре 300 °С. Продукт взаимодействия хлорида аммония с оксидом марганца (II), полученный при 300 °С, исследовали методом инфракрасной спектроскопии (рис. 8).



б

Отношение Mn:Cl:NH ₄	Содержание, %		
	Mn	Cl	NH ₄
1:3,57:1,57	26,2	60,3	13,5

Рис. 8. а) ИК-спектр и б) химический состав продукта взаимодействия MnO и NH₄Cl, полученного при 300 °С

ИК-спектр доказывает наличие колебаний связей: [MnCl₄]²⁻ - хлораммонийного комплекса, N–H - иона аммония и Mn–N или Mn–O, характерные для аммиаката, амида, нитрида или гидроксида марганца. Данные химического анализа указывают на отсутствие избыточного аммиака, т.е. аммиакаты, амиды и нитриды в продукте взаимодействия оксида марганца (II) с хлоридом аммония отсутствуют. Основываясь на наличие в продукте избыточного хлорида аммония, делаем вывод: продукт взаимодействия оксида марганца (II) с хлоридом аммония представляет собой смесь хлороманганата аммония с хлоридом аммония. Для определения вещественного состава был проведён рентгенофазовый анализ (рис. 9), который показал в продукте синтезированном при 300 °С присутствие NH₄Cl, NH₄MnCl₃ и (NH₄)₂MnCl₄·2H₂O.

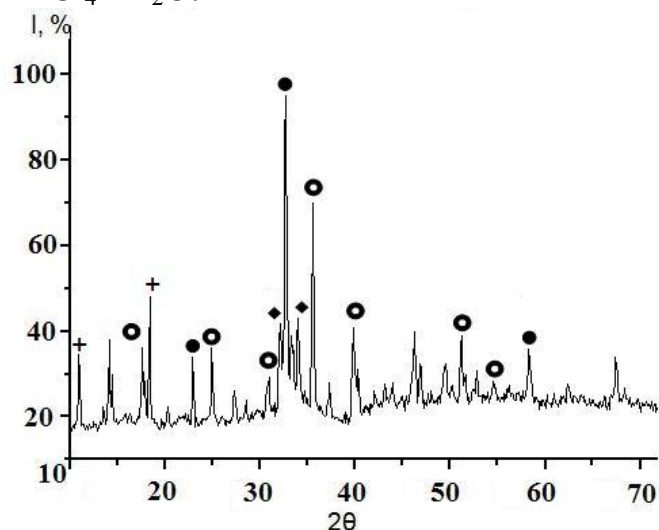
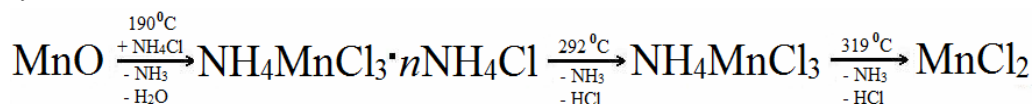


Рис. 9. Рентгенограмма продукта взаимодействия MnO и NH₄Cl, полученного при 300 °С (● – NH₄Cl, ● – NH₄MnCl₃, ◆ – (NH₄)₂MnCl₄·2H₂O, + - MnCl₂·4H₂O)

По результатам проведённых исследований можно предложить следующий механизм взаимодействия оксида марганца (II) с хлоридом аммония:



Взаимодействие оксида марганца (IV) с хлоридом аммония

Термический анализ проводили в интервале температур 20 – 600 °С, в атмосфере воздуха, при скорости нагрева 5 °/мин. Использовали смесь 4,37 мг – MnO_2 (10,2 %) и 38,33 мг – NH_4Cl (89,8 %).

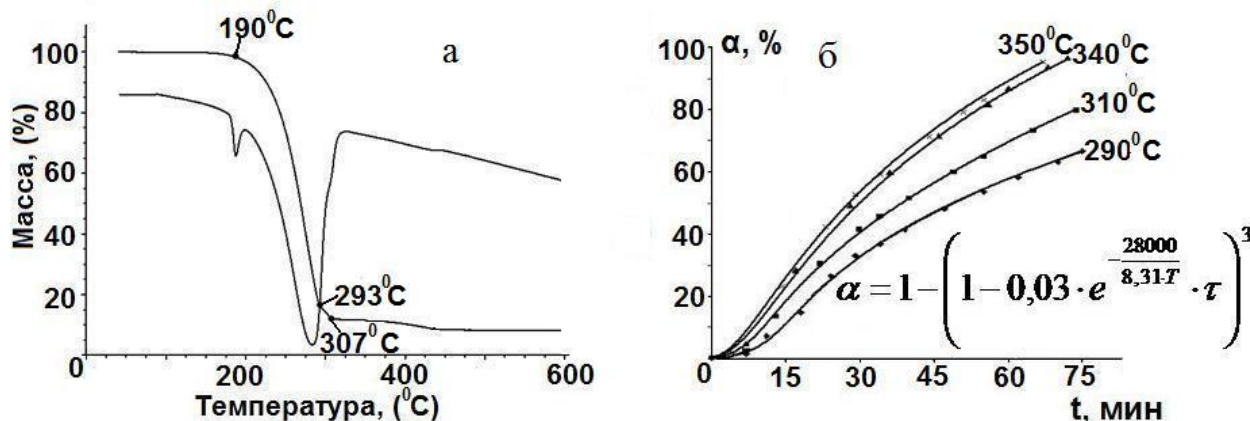


Рис. 10. а) ТГА/ДСК анализ и б) кинетика взаимодействия MnO_2 с NH_4Cl

Взаимодействие оксида марганца (IV) с хлоридом аммония начинается при 190 °С (рис. 10). В интервале температур 190 – 293 °С протекает процесс восстановления марганца (IV) до марганца (II). При температуре 293 °С на ТГА кривой появляется перегиб, соответствующий соединению с условным обозначением $\text{MnCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$, предположительно NH_4MnCl_3 . При 307 °С образуется MnCl_2 . На кривой ДСК наблюдается глубокий эндозффект в интервале температур 200 – 332 °С, не разрешенный в следствие перекрывания эфффектов разложения соединений NH_4Cl , $\text{MnCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ и восстановления марганца (IV) до марганца (II).

Вероятный механизм взаимодействия оксида марганца (IV) с хлоридом аммония можно представить следующей последовательностью:



Зависимость степени превращения от времени при различных температурах процесса хлорирования оксида марганца (IV) хлоридом аммония с достаточной точностью описывается уравнением сокращающейся сферы. Энергия активации процесса составила 28,0 кДж/моль. Процесс лимитируется в переходной области.

Для идентификации продукта состава $\text{MnCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ спекали смесь хлорида аммония (18,44 г) с оксидом марганца (IV) (5,00 г), реакцию проводили до прекращения выделения газообразных продуктов реакции – аммиака и воды при температуре 300 °С. Продукт взаимодействия хлорида аммония с оксидом марганца (IV), полученный при 300 °С, исследовали методом инфракрасной спектроскопии (рис. 11).

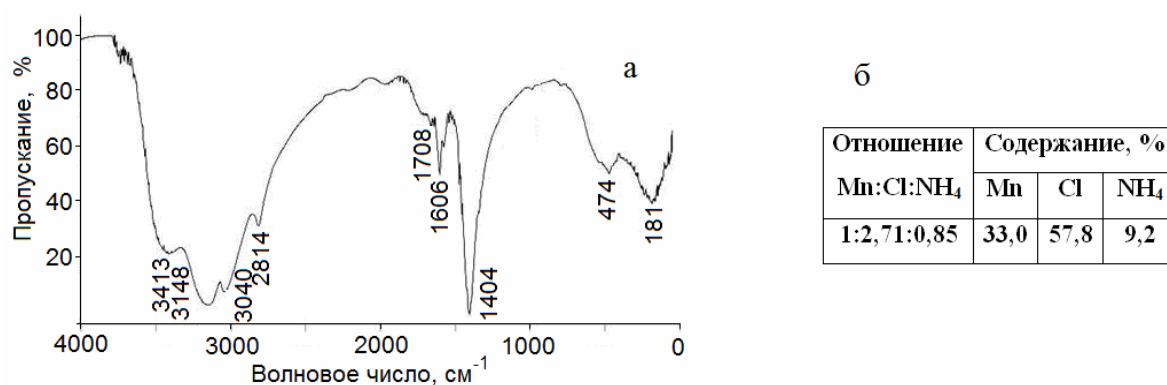


Рис. 11. а) ИК-спектр и б) химический состав продукта взаимодействия MnO_2 и NH_4Cl , полученного при 300°C

ИК-спектр доказывает наличие колебаний связей: $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ - хлораммонийного комплекса, N–H - иона аммония, Mn–Cl - хлорида марганца, O–H - гидратной воды и Mn–N или Mn–O, характерные для аммиаката, амида, нитрида или гидроксида марганца. Данные химического анализа показывают наличие избыточного аммиака, т.е. в продукте взаимодействия оксида марганца (IV) с хлоридом аммония могут присутствовать аммиакаты, амиды и нитриды. Делаем вывод, что продукт взаимодействия оксида марганца (IV) с хлоридом аммония представляет собой смесь хлороманганата (II) аммония, хлорида марганца, аммиаката, амида, нитрида или гидроксида марганца. Для определения вещественного состава был проведён рентгенофазовый анализ (рис. 12), который показал в продукте синтезированном при 300°C присутствие NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_3$, Mn_3N_2 и MnO_2 .

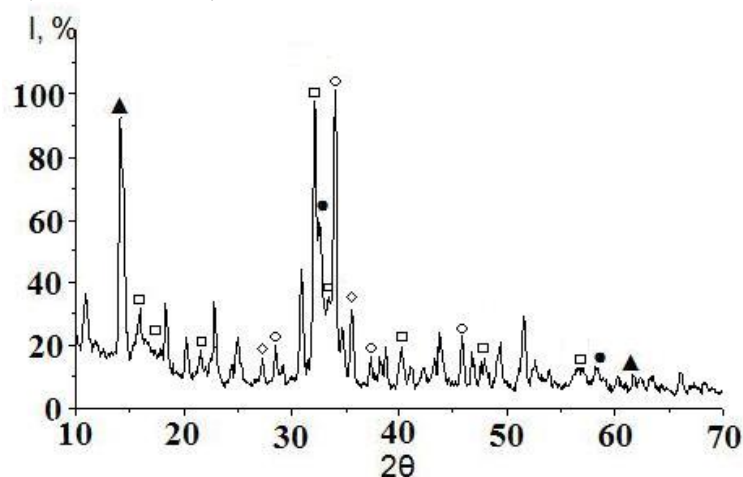
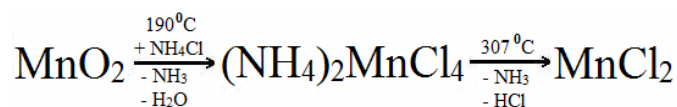


Рис. 12. Рентгенограмма продукта взаимодействия MnO_2 и NH_4Cl , полученного при 300°C (● – NH_4Cl , □ – $(\text{NH}_4)_2\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ◇ – $\text{Mn}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_3$, ▲ – Mn_3N_2 , ○ – MnO_2)

По результатам проведённых исследований можно предложить следующий механизм взаимодействия оксида марганца (IV) с хлоридом аммония:



Взаимодействие оксида кобальта (II) с хлоридом аммония

Термический анализ проводили в интервале температур 20 – 600 °С, в инертной атмосфере, при скорости нагрева 5 °/мин. Использовали смесь 7,75 мг – CoO (13,7 %) и 48,72 мг – NH₄Cl (86,3 %).

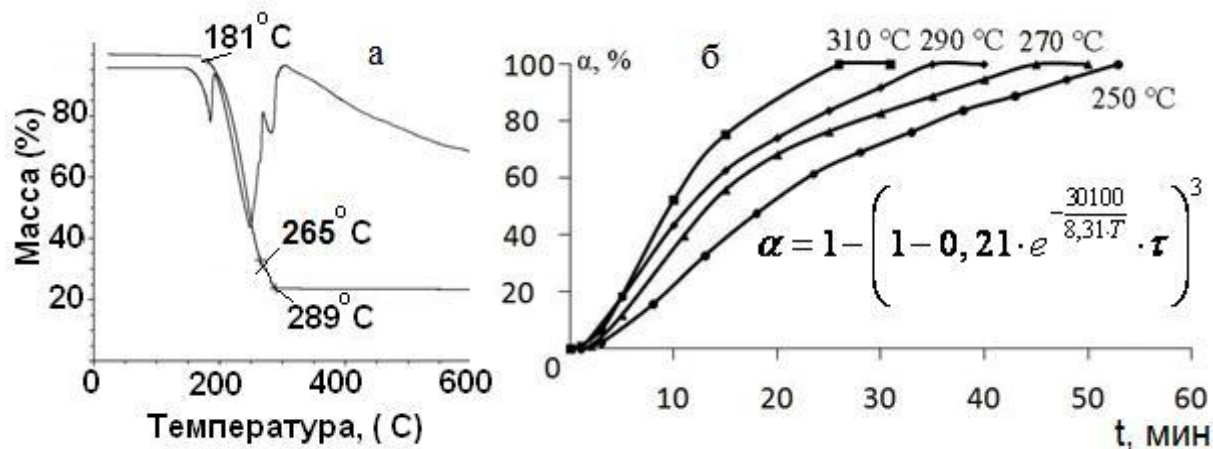
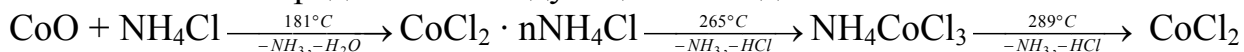


Рис. 13. а) ТГА/ДСК анализ и б) кинетика взаимодействия CoO с NH₄Cl

Взаимодействие оксида кобальта (II) с хлоридом аммония начинается при 181 °С (рис. 13). Условно принимаем, что в интервале температур 181 – 265 °С состав продукта описывается формулой CoCl₂·nNH₄Cl, где: $n \geq 1$, величина, зависящая от избытка хлорида аммония. В интервале температур 269 – 289 °С на ДСК кривой появляется эндоэффект, соответствующий разложению соединения с условным обозначением CoCl₂·mNH₄Cl, где: $m \leq 1$. Дальнейший нагрев приводит к потере массы, соответствующей соединению CoCl₂.

Вероятный механизм взаимодействия оксида кобальта (II) с хлоридом аммония можно представить следующей последовательностью:



Зависимость степени превращения от времени при различных температурах процесса хлорирования оксида кобальта (II) хлоридом аммония с достаточной точностью описывается уравнением сокращающейся сферы. Энергия активации процесса составила 30,1 кДж/моль. Процесс лимитируется в переходной области.

Для идентификации продукта состава CoCl₂·nNH₄Cl спекали смесь хлорида аммония (18,95 г) с оксидом кобальта (II) (5,00 г), реакцию проводили до прекращения выделения газообразных продуктов реакции – аммиака и воды при температуре 260 °С. Продукт состава CoCl₂·mNH₄Cl получили прокаливанием продукта CoCl₂·nNH₄Cl при температуре 280 °С в течение 3 часов. Продукт взаимодействия хлорида аммония с оксидом кобальта (II), полученный при 260 °С, исследовали методом инфракрасной спектроскопии (рис. 14).

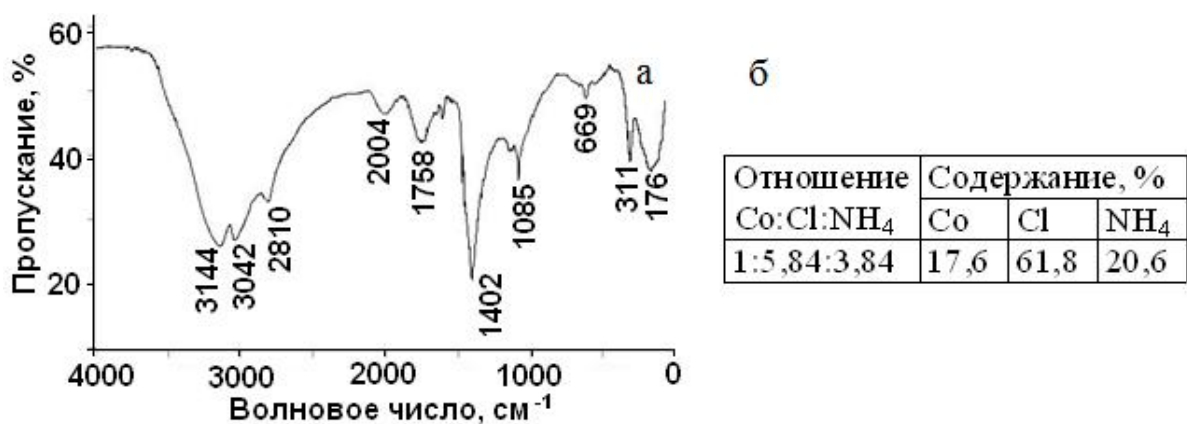


Рис. 14. а) ИК–спектр и б) химический состав продукта взаимодействия CoO и NH₄Cl, полученного при 260 °C

ИК-спектр доказывает наличие колебаний связей: $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ - хлораммонийного комплекса, кристаллической решетки хлорида аммония и N–H - иона аммония. Данные химического анализа указывают на отсутствие избыточного аммиака. Основываясь на наличие в продукте избыточного хлорида аммония, делаем вывод: продукт взаимодействия оксида кобальта (II) с хлоридом аммония представляет собой смесь хлорокобальта аммония с хлоридом аммония. Для определения вещественного состава был проведён рентгенофазовый анализ (рис. 15), который показал в продукте синтезированном при 260 °C присутствие $(\text{NH}_4)_3\text{CoCl}_5$ и NH_4Cl , а при 280 °C – NH_4CoCl_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CoCl}_4$.

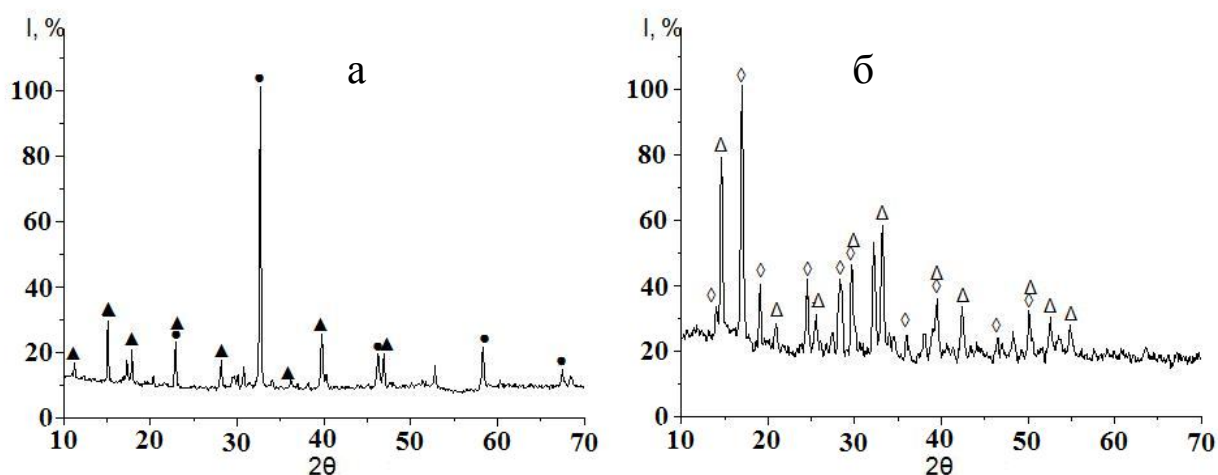
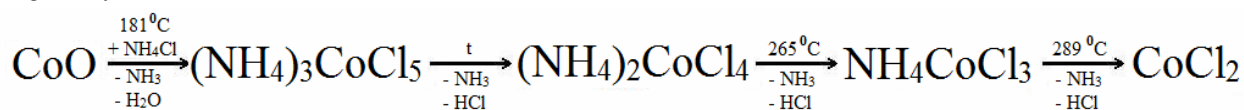


Рис. 15. Рентгенограммы продуктов взаимодействия CoO и NH₄Cl, полученного а) при 260 °C и б) при 280 °C (●–NH₄Cl, ▲–NH₄CoCl₃, ◇ –(NH₄)₂CoCl₄, Δ–NH₄CoCl₃)

По результатам проведённых исследований можно предложить следующий механизм взаимодействия оксида кобальта (II) с хлоридом аммония:



Взаимодействие оксида никеля (II) с хлоридом аммония

Термический анализ проводили в интервале температур 20 – 600 °С, в атмосфере воздуха, при скорости нагрева 5 °/мин. Использовали смесь 0,50 г – NiO (26,0 %) и 1,43 г – NH₄Cl (74,0 %). Для анализа использовали навеску массой 20 мг.

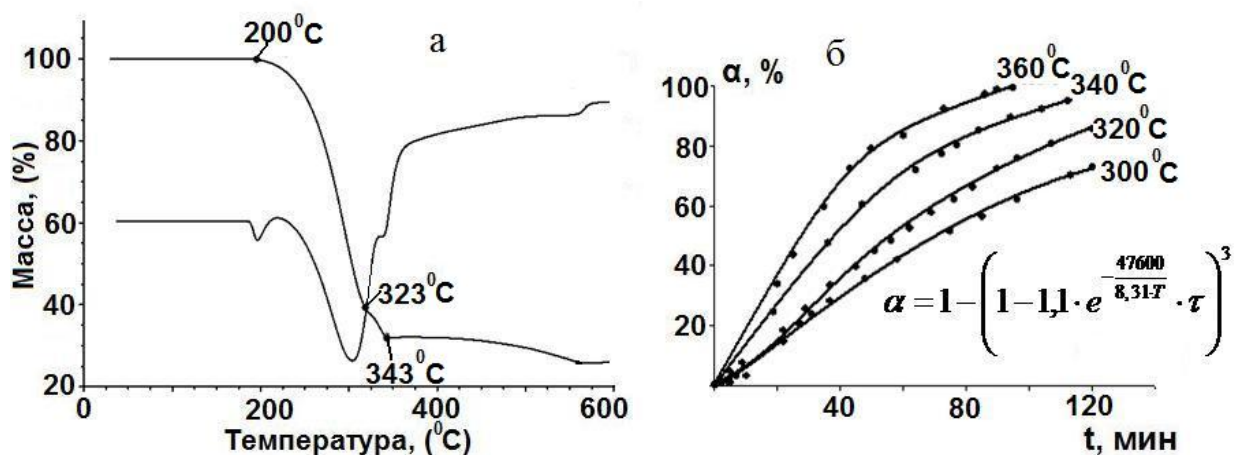
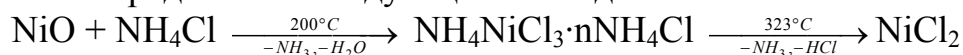


Рис. 16. а) ТГА/ДСК анализ и б) кинетика взаимодействия NiO с NH₄Cl

Взаимодействие оксида никеля (II) с хлоридом аммония начинается при 200 °С (рис. 16). Условно принимаем, что в интервале температур 200 – 323 °С состав продукта описывается формулой NiCl₂·nNH₄Cl, где: n ≥ 1, величина, зависящая от избытка хлорида аммония. При температуре 323 °С на ТГА кривой появляется перегиб, соответствующий хлориду никеля (II) NiCl₂.

Вероятный механизм взаимодействия оксида никеля (II) с хлоридом аммония можно представить следующей последовательностью:



Зависимость степени превращения от времени при различных температурах процесса хлорирования оксида никеля (II) хлоридом аммония с достаточной точностью описывается уравнением сокращающейся сферы. Энергия активации процесса составила 47,6 кДж/моль. Процесс лимитируется скоростью химической реакции.

Для идентификации продукта состава NiCl₂·nNH₄Cl спекали смесь хлорида аммония (14,27 г) с оксидом никеля (II) (5,00 г), реакцию проводили до прекращения выделения газообразных продуктов реакции – аммиака и воды при температуре 300 °С. Продукт взаимодействия хлорида аммония с оксидом никеля (II), полученный при 300 °С, исследовали методом инфракрасной спектроскопии (рис. 17).

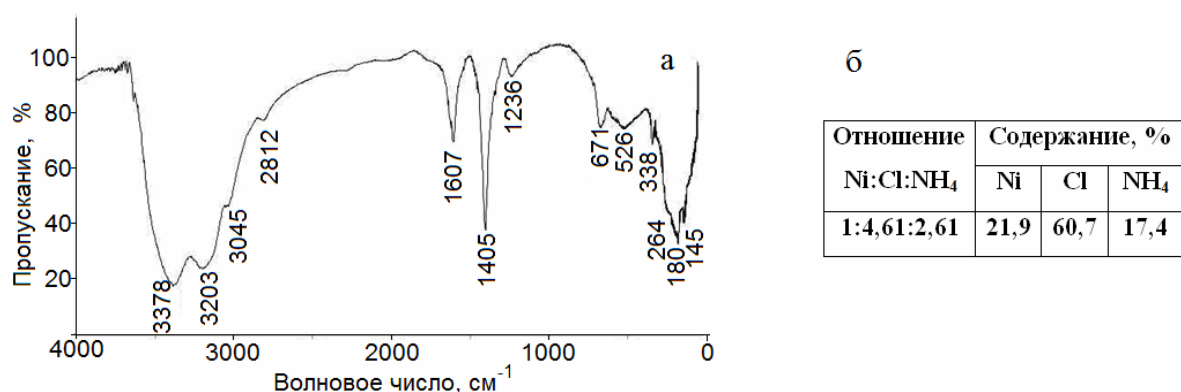


Рис. 17. а) ИК–спектр и б) химический состав продукта взаимодействия NiO и NH₄Cl, полученного при 300 °C

ИК-спектр доказывает наличие колебаний связей: $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ - хлораммонийного комплекса, N–H - иона аммония, Ni–Cl - хлорида никеля и Ni–N или Ni–O, характерные для аммиаката, амида, нитрида или гидроксида никеля. Данные химического анализа указывают на отсутствие избыточного аммиака, т.е. аммиакаты, амиды и нитриды в продукте взаимодействия оксида никеля (II) с хлоридом аммония отсутствуют. Основываясь на наличие в продукте избыточного хлорида аммония, делаем вывод: продукт взаимодействия оксида никеля (II) с хлоридом аммония представляет собой смесь хлороникеллата аммония с хлоридом аммония. Для определения вещественного состава был проведён рентгенофазовый анализ (рис. 18), который показал в продукте синтезированном при 300 °C присутствие NH₄Cl и NH₄NiCl₃.

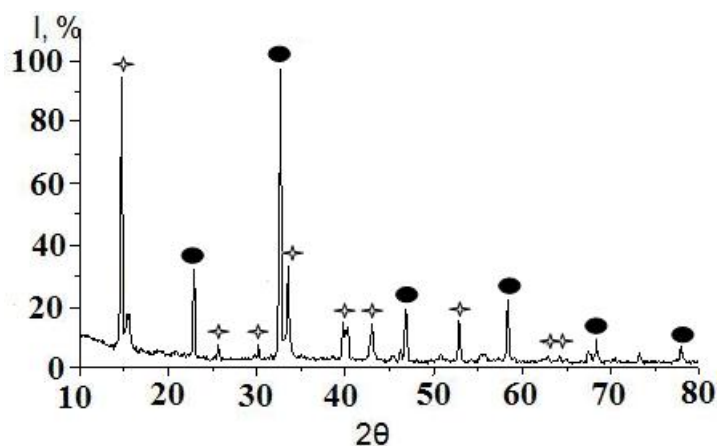


Рис. 18. Рентгенограмма продукта взаимодействия NiO и NH₄Cl, полученного при 300 °C (● – NH₄Cl, + – NH₄NiCl₃)

По результатам проведённых исследований можно предложить следующий механизм взаимодействия оксида никеля (II) с хлоридом аммония:



Взаимодействие оксида цинка (II) с хлоридом аммония

Термический анализ проводили в интервале температур 20 – 600 °С, в атмосфере воздуха, при скорости нагрева 5 °/мин. Использовали смесь 0,50 г – ZnO (13,2 %) и 3,30 г – NH₄Cl (86,8 %). Для анализа использовали навеску массой 20 мг.

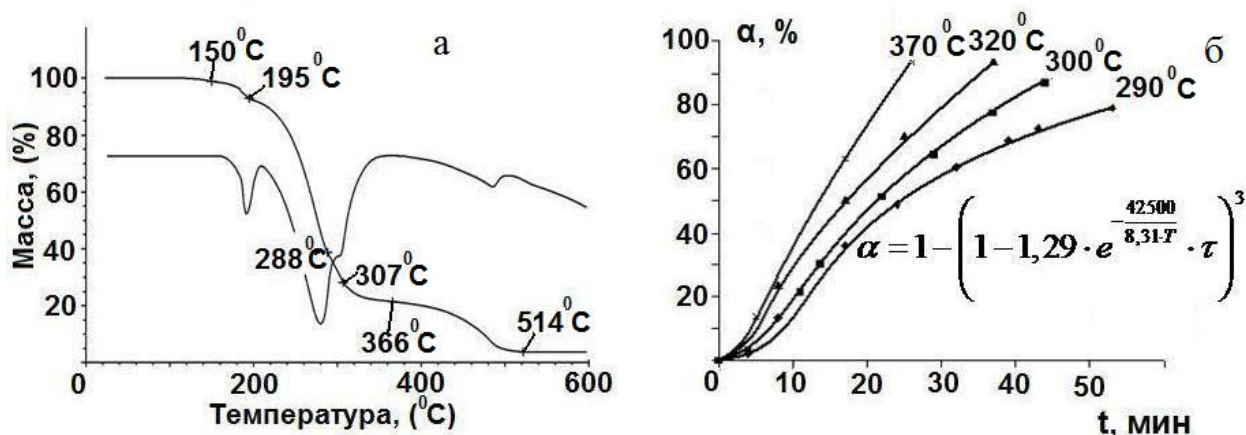
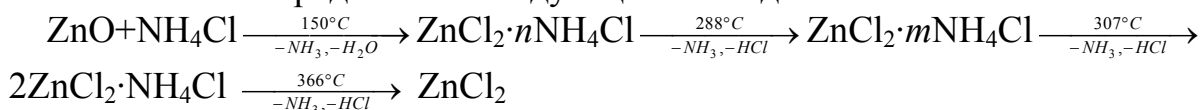


Рис. 19. а) ТГА/ДСК анализ и б) кинетика взаимодействия ZnO с NH₄Cl

Взаимодействие оксида цинка (II) с хлоридом аммония начинается при 150 °С (рис. 19). При температуре 195 °С образуется продукт реакции состава – ZnCl₂·*n*NH₄Cl, за счет этого эндоэффект фазового перехода NH₄Cl искажается. До температуры 288 °С сублимируется часть NH₄Cl и образуется соединение состава ZnCl₂·*m*NH₄Cl при этом наблюдается сильный эндоэффект, искаженный вследствие дальнейшего разложения и образования при температуре 307 °С ZnCl₂·NH₄Cl. При температуре 366 °С 2ZnCl₂·NH₄Cl превращается в ZnCl₂, возгоняющийся до 514 °С, при этом наблюдается слабый эндоэффект. Температура кипения ZnCl₂ равна 722 °С, но летучесть становится заметной уже при температуре выше 350 °С.

Вероятный механизм взаимодействия оксида цинка (II) с хлоридом аммония можно представить следующей последовательностью:



Зависимость степени превращения от времени при различных температурах процесса хлорирования оксида цинка (II) хлоридом аммония с достаточной точностью описывается уравнением сокращающейся сферы. Энергия активации процесса составила 42,5 кДж/моль. Процесс лимитируется скоростью химической реакции.

Для идентификации продуктов ZnCl₂·*n*NH₄Cl и ZnCl₂·*m*NH₄Cl спекали смесь хлорида аммония (16,52 г) с оксидом цинка (II) (5,00 г), реакцию проводили в течение 12 часов при температуре 210 °С. Продукт взаимодействия хлорида аммония с оксидом цинка (II) состава ZnCl₂·*n*NH₄Cl исследовали методом инфракрасной спектроскопии (рис 20).

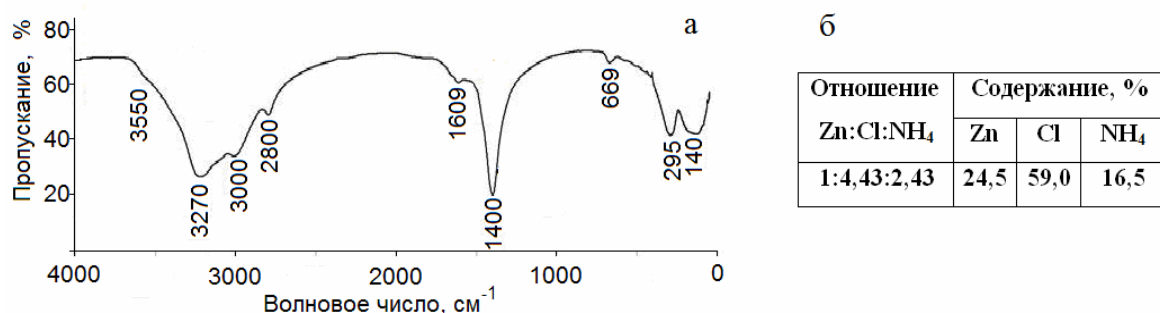


Рис. 20. а) ИК–спектр и б) химический состав продукта взаимодействия ZnO и NH₄Cl, полученного при 300 °C

ИК-спектр доказывают наличие колебаний связей: $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ - хлораммонийного комплекса, N–H - иона аммония и Zn–N или Zn–O, характерные для аммиаката, амида, нитрида или гидроксида цинка. Данные химического анализа указывают на отсутствие избыточного аммиака в $\text{ZnCl}_2 \cdot n\text{NH}_4\text{Cl}$, т.е. аммиакаты, амиды и нитриды в продукте взаимодействия оксида цинка (II) с хлоридом аммония отсутствуют. Делаем вывод, что продукт $\text{ZnCl}_2 \cdot n\text{NH}_4\text{Cl}$ представляет собой хлороцинкат аммония. Для определения вещественного состава был проведён рентгенофазовый анализ (рис. 21), который показал в продукте $\text{ZnCl}_2 \cdot n\text{NH}_4\text{Cl}$ присутствие $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ и $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$.

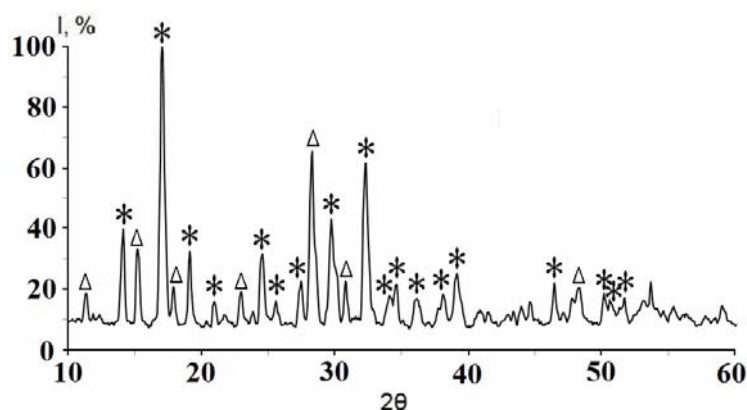


Рис. 21. Рентгенограмма продукта взаимодействия ZnO и NH₄Cl, полученного при 210 °C (* – $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$, Δ – $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$)

По результатам проведённых исследований можно предложить следующий механизм взаимодействия оксида цинка (II) с хлоридом аммония:

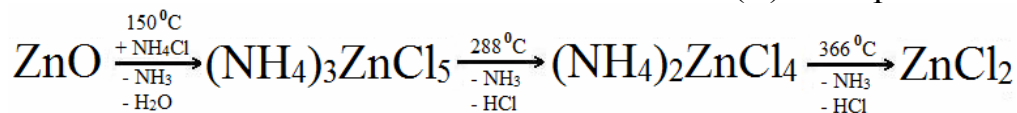


Таблица 1. Результаты идентификации продуктов взаимодействия хлорида аммония с оксидами металлов 4 периода периодической системы Д.И. Менделеева.

В - во	Т нач. реакц. термодинамич.	Т нач. реакц. ТГА	Т образования комплекса 1	Т образования комплекса 2	Т обр хлорида	Е _а , кДж/моль	Основные продукты взаимод.
CaO	22 °C	150 °C	288 °C CaCl ₂ ·NH ₄ Cl	не образует	306 °C CaCl ₂	56,1	CaCl ₂
MnO	181 °C	190 °C	292 °C NH ₄ MnCl ₃	не образует	319 °C MnCl ₂	53,3	NH ₄ MnCl ₃
MnO ₂	-59 °C	190 °C	190 °C (NH ₄) ₂ MnCl ₄	не образует	307 °C MnCl ₂	28,0	(NH ₄) ₂ MnCl ₄
Fe ₂ O ₃	400 °C	200 °C	200 °C (NH ₄) ₂ FeCl ₅	318 °C NH ₄ FeCl ₄	331 °C FeCl ₃	41,6	(NH ₄) ₂ FeCl ₅
CoO	241 °C	181 °C	181 °C (NH ₄) ₃ CoCl ₅	265 °C NH ₄ CoCl ₃	289 °C CoCl ₂	30,1	(NH ₄) ₃ CoCl ₅ NH ₄ CoCl ₃
NiO	252 °C	200 °C	200 °C NH ₄ NiCl ₃	не образует	323 °C NiCl ₂	47,6	NH ₄ NiCl ₃
CuO	270 °C	200 °C	254 °C (NH ₄) ₂ CuCl ₄	не образует	339 °C CuCl	51,9	(NH ₄) ₂ CuCl ₄
ZnO	242 °C	150 °C	195 °C (NH ₄) ₃ ZnCl ₅	288 °C (NH ₄) ₂ ZnCl ₄	365 °C ZnCl ₂	42,5	(NH ₄) ₃ ZnCl ₅ (NH ₄) ₂ ZnCl ₄
Ga ₂ O ₃	341 °C	164 °C	226 °C (NH ₄) ₃ GaCl ₆	252 °C (NH ₄) ₂ GaCl ₅	274 °C GaCl ₃	43,7	GaCl ₃

Четвертая глава. На основании приведенных исследований были выбраны оптимальные параметры процесса хлораммонийной переработки никель-кобальтового концентрата. Количество хлорида аммония рассчитывалось с учетом необходимости образования хлорометаллатов аммония, что обеспечивает полноту вскрытия концентрата. Выбор температурного интервала 200 – 250 °С был обусловлен тем, что при таких температурах оксиды железа, никеля и кобальта взаимодействуют с хлоридом аммония.

Показана эффективность способа хлораммонийной переработки на примере никель-кобальтового концентрата состава: 40 % - SiO_2 , 40 % - Fe_2O_3 , 15 % - NiO , 5 % - CoO (рис. 22).

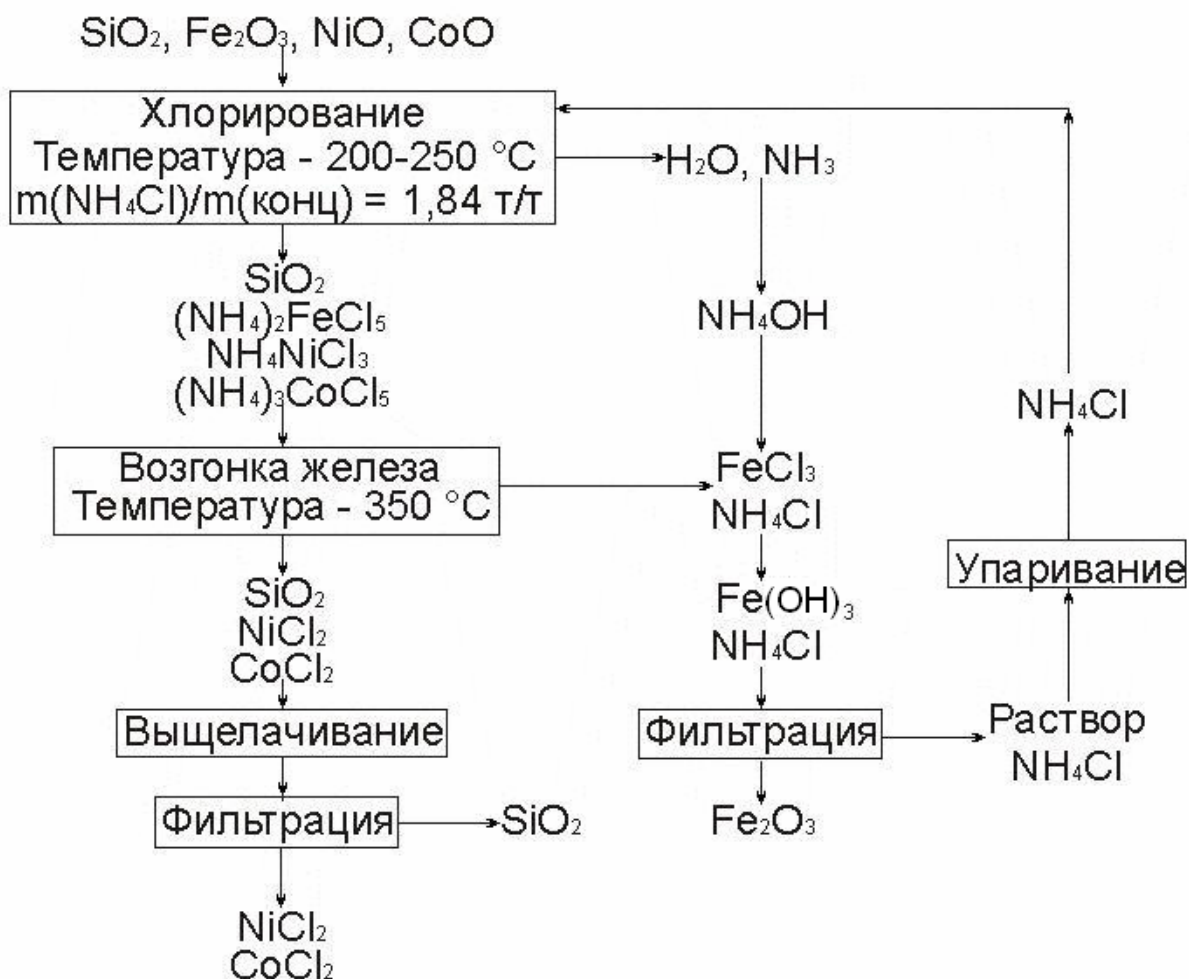


Рис. 22. Технологическая последовательность химических операций хлораммонийной переработки никель-кобальтового концентрата.

Никель-кобальтовый концентрат шихтуют с хлоридом аммония и спекают при 200-250 °С. Прохлорированный концентрат нагревают до температуры 350 °С для отгонки хлорида железа и избыточного хлорида аммония. Десублимат растворяют, осаждают аммиачной водой гидроксид железа, а из раствора регенерируют хлорид аммония. Смесь хлоридов никеля, кобальта и диоксида кремния растворяют в воде, и фильтрационно удаляют диоксид кремния. Раствор, содержащий хлориды никеля и кобальта

отправляют на выделение металлов или кобальтового и никелевого концентратов. Степень извлечения Ni – 93 %, Co – 96 %, Fe – 92 %.

Выводы

1. Согласно термодинамическим расчетам CaO, MnO, MnO₂, CoO, NiO, CuO и ZnO реагируют с NH₄Cl в интервале температур 500-1000 К, Fe₂O₃ и Ga₂O₃ – при температуре выше 672 К. Оксиды Sc₂O₃ и GeO₂ реагируют с HCl, выделяющимся при температуре выше 611 К. Оксиды TiO₂, V₂O₄ и Cr₂O₃ не реагируют ни с NH₄Cl, ни с HCl в исследуемом интервале температур.

2. Согласно данным термогравиметрического анализа оксиды Fe₂O₃, NiO и CuO начинают реагировать с NH₄Cl при 200 °С; MnO и MnO₂ начинают реагировать с NH₄Cl при 190 °С; CoO начинает реагировать с NH₄Cl при 181 °С; Ga₂O₃ начинает реагировать с NH₄Cl при 164 °С; CaO и ZnO начинают реагировать с NH₄Cl при 150 °С. Оксиды Sc₂O₃, TiO₂, V₂O₄, Cr₂O₃ и GeO₂ не реагируют с NH₄Cl.

Оксиды CaO, MnO, MnO₂, Fe₂O₃, CoO, NiO, CuO, Ga₂O₃ и ZnO реагируют с образованием хлоридов металлов. Реакции протекают через образование промежуточных продуктов – хлорометаллатов аммония. При взаимодействии MnO₂ с NH₄Cl происходит восстановление Mn⁴⁺ до Mn²⁺, выделяющимся аммиаком – конечный продукт MnCl₂.

3. Методом химического анализа установлено, что продукты взаимодействия CaO, MnO, CoO, NiO, CuO, ZnO и Ga₂O₃ с NH₄Cl не содержат свободного аммиака. Продукты взаимодействия MnO₂ и Fe₂O₃ содержат свободный аммиак.

ИК-спектроскопия доказывает, что продукты взаимодействия MnO, MnO₂, CoO, NiO, CuO, ZnO с NH₄Cl содержат комплексный ион [MeCl₄]²⁻, а Fe₂O₃ с NH₄Cl – [FeCl₄]⁻ то есть являются хлорометаллатами аммония. У продукта взаимодействия CaO с NH₄Cl комплексный ион отсутствует.

Методом РФА установлено, что основными продуктами взаимодействия MnO, MnO₂, Fe₂O₃, CoO, NiO, CuO и ZnO с NH₄Cl являются хлорометаллаты аммония. При взаимодействии CaO с NH₄Cl образуется CaCl₂.

4. Согласно кинетическим исследованиям взаимодействие CaO, MnO, Fe₂O₃, NiO, CuO, ZnO и Ga₂O₃ протекает в кинетической области взаимодействия – энергии активации 56,1; 53,3; 41,6; 47,6; 51,9; 42,5; 43,7 кДж/моль соответственно. Способ ускорения процессов увеличение температуры. Согласно кинетическим исследованиям взаимодействие MnO₂ и CoO протекает в переходной области взаимодействия – энергии активации 28,0; 30,1 кДж/моль соответственно. Способ ускорения процессов – увеличение температуры и перемешивание.

5. Стадии взаимодействия NH₄Cl с оксидами металлов протекают при различных температурах, есть возможность селективно проводить вскрытие

минерального сырья и селективно возгонять хлориды, таким образом можно разделять минеральное сырье на индивидуальные составляющие.

На основании этих данных можно разрабатывать различные технологические последовательности переработки окисленных руд. Хлорид аммония оказался удобным хлорирующим агентом, работающим в температурном интервале 200 – 340 °С. Оптимальный температурный интервал 300 – 340 °С. Хлорид аммония, остающийся в маточном растворе после осаждения оксидов ценных компонентов можно регенерировать упариванием.

Список научных трудов, опубликованных соискателем по теме диссертации:

1. **Борисов В.А.,** Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Способ переработки свинец-цинксодержащих руд. Патент РФ №2400547 от 27.09.2010
2. **Борисов В.А.,** Крайденко Р.И. Переработка цинксодержащих руд хлораммонийным методом Химическая промышленность сегодня. 2010, № 7, С. 5 - 10
3. **Борисов В.А.,** Крайденко Р.И., Чегринцев С.Н. Взаимодействие сульфида железа (II) и оксида железа (III) с хлоридом аммония и идентификация продуктов реакций. Известия Вузов. Химия и химическая технология. 2010, Т. 53, № 9 С. 25 - 27
4. **Борисов В.А.,** Крайденко Р.И., Решетова А.А. Исследование возможности переработки железистых бокситов в высококачественное алюмосиликатное сырье и железосодержащий концентрат методом спекания с хлоридом аммония. Огнеупоры и техническая керамика. 2010, № 9, С. 47 - 51
5. Борбат В.Ф., Борисов В.А. Исследование возможности обезжелезивания золы-уноса ТЭЦ. Тезисы IX Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов "Химия и химическая технология в XXI веке", Томск.: Изд. ТПУ, 2008, – С. 10 – 11
6. Борисов В.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И., Фильченков К.А. Новый способ получения криолита. Материалы научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Инновации в атомной отрасли: проблемы и решения», г. Северск: Изд. СГТА, 2008, – С. 18
7. Борисов В.А., Кантаев А.С., Крайденко Р.И. Хлорирующий агент для переработки медных и цинковых руд. Труды XIII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр», Томск, 2008, – С. 829 – 830
8. Борисов В.А., Исследование процесса гидрохлорирования сульфида и оксида цинка хлоридом аммония. Материалы докладов XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2009, М.: Издательство МГУ
9. Борисов В.А., Крайденко Р.И. Получение наноразмерной плёнки диоксида германия. Аннотации докладов «НАУЧНАЯ СЕССИЯ МИФИ – 2009». В 3 томах. Т.2. Нанопфизика и нанотехнологии. Фундаментальные проблемы

науки. Исследования материи в экстремальных состояниях, М.: МИФИ, 2009, – С. 151

10.Борисов В.А., Крайденко Р.И. Хлораммонийный способ извлечения ценных компонентов из свинцово – цинковых руд. Сборник материалов II Всероссийской молодежной научно-технической конференции «Россия молодая: передовые технологии – в промышленность», Омск: Изд-во ОмГТУ, 2009, Кн. 2, – С. 83-88

11.Борисов В.А., Кантаев А.С. Композиционный фторполимерный материал. Сборник тезисов пятнадцатой Всероссийской научной конференции студентов – физиков и молодых учёных ВНКСФ-15, Екатеринбург – Кемерово: издательство АСФ России, 2009, – С. 641

12.Борисов В.А., Кантаев А.С., Крайденко Р.И. Извлечение ценных компонентов из свинцово – цинковых руд с помощью хлорида аммония. Материалы X Юбилейной всероссийской конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск: Изд-во ТПУ, 2009, – С. 6

13.Борисов В.А., Крайденко Р.И. Фтораммонийный способ извлечения германия из техногенного сырья. Тезисы докладов всероссийской научно-практической конференции «Фторидные технологии», Томск: Изд-во ТПУ, 2009, – С. 30

14.Борисов В.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Получение криолита фтораммонийным способом. Тезисы докладов всероссийской научно-практической конференции «Фторидные технологии», Томск: Изд-во ТПУ, 2009, – С. 74

15.Борисов В.А., Орлов Е.К. Образование аэрозолей при взаимодействии хлорида аммония с полиметаллическим флотоконцентратом. Сборник тезисов докладов XVI Рабочей группы «Аэрозоли Сибири», Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2009, – С. 57

16.Борисов В.А., Крайденко Р.И., Черепанов М.С. Исследование взаимодействия хлорида аммония с сульфидами железа (II) и меди (II). материалы 7 международной научно-технической конференции «Динамика систем, механизмов и машин», Омск: Изд-во ОмГТУ, 2009, Кн.3, – С. 44-49

17.Борисов В.А., Крайденко Р.И., Орлов Е.К. Комплексная переработка полиметаллического флотоконцентрата. Труды XIV Международного симпозиума имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» Томск, 2010, – С. 439 – 441

18.Борисов В.А., Вакалова Т.В., Крайденко Р.И., Решетова А.А. Определение обогащаемости высокожелезистого боксита хлораммонийным способом. Труды XIV Международного симпозиума имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр», Томск, 2010, – С. 441 – 443