

УДК 546.161

РАЗДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЙ-ЖЕЛЕЗО-МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО КОНЦЕНТРАТА ФТОРОАММОНИЙНЫМ МЕТОДОМ НА ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ОКСИДЫ

А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко

Томский политехнический университет

E-mail: kraidenko@phtd.tpu.ru

Исследованы процессы взаимодействия гидрофторида аммония с основными компонентами медно-никелевых концентратов – оксидами железа, меди, никеля. Рассчитана термодинамика химических реакций. Проведены термогравиметрические анализы. Экспериментально определены основные кинетические параметры – энергия активации и константа скорости реакций взаимодействия гидрофторида аммония с оксидами железа, меди, никеля. Предложена технологическая последовательность операций, позволяющая выделить из оксидной смеси индивидуальные оксиды.

Введение

При переработке медно-никелевых руд возникает необходимость удаления оксидов железа и кремния из основной рудной массы. Альтернативой существующим методам их удаления могут стать методы гидрофторидной переработки [1]. Рассматривалась возможность переработки сырья с помощью концентрированного раствора плавиковой кислоты [2], но на практике для вскрытия силикатных материалов целесообразнее использовать фторид аммония. После вскрытия силикатной составляющей минерального сырья фторидами аммония возможно дальнейшее отделение ценных компонентов классическими гидрометаллургическими способами. Преимуществом использования фторида аммония в качестве вскрывающего агента является возможность его регенерации.

Метод основан на различие свойств фторидов компонентов сырья. Некоторые фториды являются летучими и легко отделяются от основной массы. Другие фториды являются растворимыми. Некоторые подвергаются пиролизу или имеют различные рН осаждения. Т. к. после фторирования в расплаве фторида аммония получается смесь фторидов, то варьируя различиями в физико-химических свойствах фторидов можно подобрать режимы для полного разделения минеральной смеси на индивидуальные компоненты [3].

Основным видом сырья для получения меди являются сульфидные руды, в сульфидных медно-никелевых рудах главными минералами являются пентландит, миллерит, халькопирит, кубанит, пирротин, магнетит. Взаимодействие фторидов аммония с оксидом кремния изучено достаточно подробно [4], поэтому в данной работе не рассматривается. В рамках данной работы изучена возможность разделения оксидов кремния, железа, меди и никеля из рудного концентрата фтороаммонийным методом.

1. Термодинамический анализ и термогравиметрические исследования

Результаты термодинамических расчётов реакций фторирования оксидов приведены в табл. 1, определение равновесия химических реакций про-

изводили методом Темкина – Шварцмана, с учетом, что теплоемкость веществ не зависит от температуры [4].

Таблица 1. Температурная зависимость энтальпии и энергии Гиббса реакции гидрофторирования оксидов металлов с гидрофторидом аммония, кДж/моль

Реакция	Показатель	298, К	400, К	600, К
$\text{CuO} + \text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF} = \text{CuF}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	ΔH	86	74	52
	ΔG	32	4	-43
$\text{NiO} + \text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF} = \text{NiF}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	ΔH	59	47	24
	ΔG	4,8	-24	-72
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF} = 2\text{FeF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{NH}_3$	ΔH	177	142	74
	ΔG	8	-79	-225

Определено, что фторирование гидрофторидом аммония оксида меди возможно выше 420 К, оксида никеля – выше 315 К, оксида железа – выше 310 К.

Были проведены термогравиметрический и дифференциально-термический анализы взаимодействия оксидов меди, никеля и железа с гидрофторидом аммония. 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 мг. Чувствительность весов – 0,1 мкг. Калориметрическая точность/воспроизводимость $\pm 2\%$ (по металлическим стандартам). Чувствительность ДТА – 0,001 °С. Термопары – Pt/Pt-Rh (тип R). Тигли: платиновые.

Из – за высокой скорости нагрева происходит смещение пиков теплового потока относительно потери массы, в связи с этим для определения точного местонахождения изменения протекания процесса по массе пользовались производной теплового потока по времени.

На рис. 1 представлены графики взаимодействия оксида меди (II) с гидрофторидом аммония.

Из рис. 1 следует, что температура плавления гидрофторида аммония составляет 126 °С, далее протекает процесс гидрофторирования оксида меди, избыточный гидрофторид аммония возгоняется с разложением при 240 °С. При температуре плавления гидрофторида аммония происходит

образование системы $\text{CuF}_2 \cdot x\text{HF}$. При 208°C образуется $\text{CuF}_2 \cdot 0,5\text{HF}$. При 260°C происходит разрушение комплексного фторида с образованием CuF_2 . Далее происходит гидролиз фторида меди парами воды воздуха. Реакция протекает с выделением тепла.

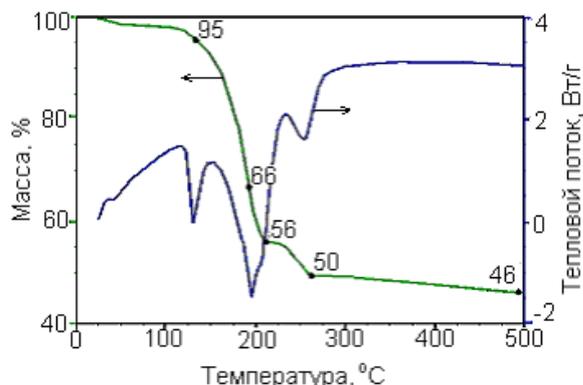
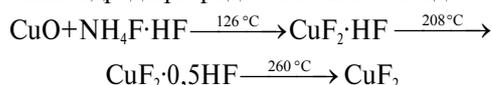


Рис. 1. Термогравиметрический и дифференциально-термический анализы взаимодействия оксида меди (II) с гидрофторидом аммония

На основании термогравиметрических исследований можно предложить следующую цепочку химических превращений, протекающих при взаимодействии гидрофторида аммония с оксидом меди.



Термограммы взаимодействия оксида никеля (II) с гидрофторидом аммония приведены на рис. 2.

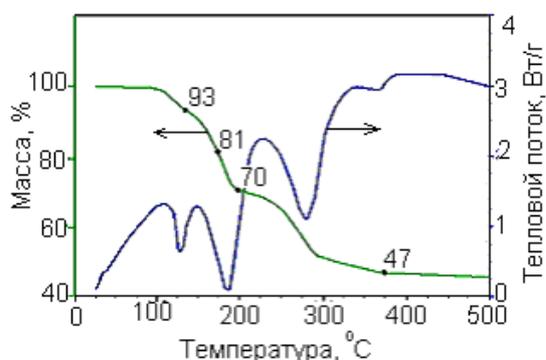
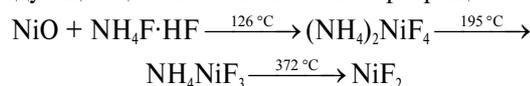


Рис. 2. Термогравиметрический и дифференциально-термический анализы взаимодействия оксида никеля (II) с гидрофторидом аммония

Из рис. 2 следует, что температура плавления гидрофторида аммония составляет 126°C , далее протекает процесс гидрофторирования оксида никеля, возгоняется с разложением избыточный гидрофторид аммония. При температуре плавления фторида аммония образуется комплекс $(\text{NH}_4)_2\text{NiF}_4$. При 195°C – происходит разложение первоначального комплекса до NH_4NiF_3 . При 372°C – образуется NiF_2 . Реакция протекает с выделением тепла.

Взаимодействие гидрофторида аммония с оксидом никеля и последовательное термическое разложение комплексных фторидов можно описать

следующей цепочкой химических превращений.



Термограммы взаимодействия оксида железа (III) с гидрофторидом аммония приведены на рис. 3.

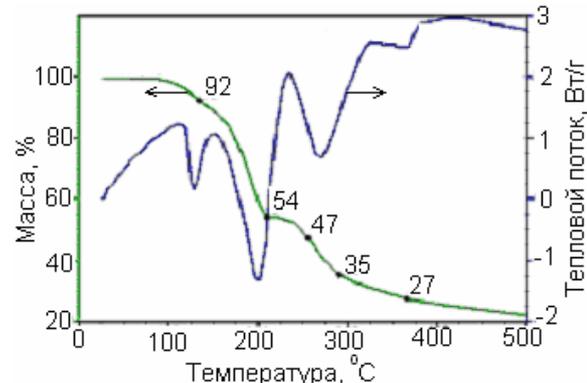
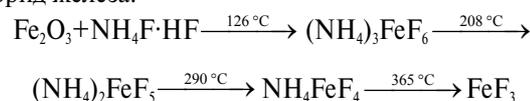


Рис. 3. Термогравиметрический и дифференциально-термический анализы взаимодействия оксида железа (III) с гидрофторидом аммония

Из рис. 3 следует, что при температуре плавления гидрофторида аммония образуется комплексный фторид $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, который при 255°C разрушается с до $(\text{NH}_4)_2\text{FeF}_5$, а при 290°C – до NH_4FeF_4 . При температуре 365°C образуется трифторид железа.



Далее протекает процесс гидролиза фторида железа парами воды воздуха. Реакция протекает с выделением тепла.

2. Кинетические исследования

Для исследования кинетических параметров гидрофторирования оксидов меди, никеля, железа гидрофторидом аммония была собрана лабораторная установка, рис. 4.

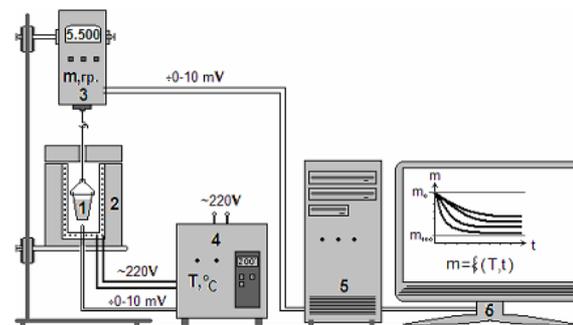


Рис. 4. Лабораторная установка: 1) платиновый тигель с навеской, 2) печи нагрева, 3) весы, 4) микропроцессорный программный регулятор «Термолюкс», 5) блок обработки сигнала весов, 6) монитор

В тигель помещали навеску, которую подвешивали на весы и опускали в печь с заданной температурой. По убыли массы определяли кинетические

характеристики взаимодействия различных оксидов металлов с гидрофторидом аммония. Результаты эксперимента представлены на рис. 5.

Для оксида меди зависимость степени превращения от времени описывается следующим уравнением, подставляя в полученное уравнение желаемые температуру и время можно вычислить степень реагирования исходного вещества в продукт при заданных условиях:

$$\alpha = 1 - [1 - (1100 \cdot \exp(-78000/RT) \cdot \tau)^{1/2}]^3.$$

Энергия активации процесса составила 78 кДж/моль. Процесс протекает в кинетической области реагирования. Способ ускорения процесса – повышение температуры.

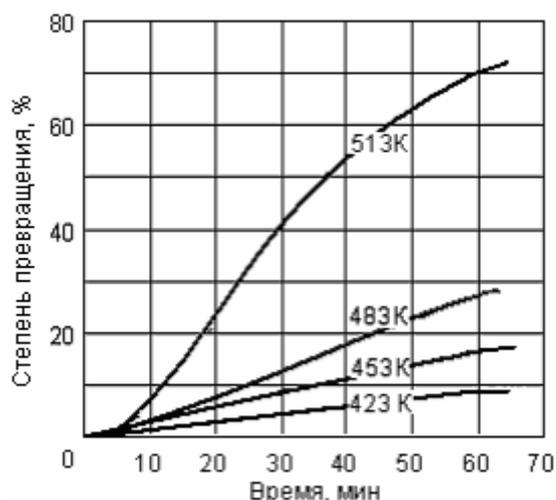


Рис. 5. Зависимость степени реагирования от времени для процесса гидрофторирования оксида меди гидрофторидом аммония при различных температурах

Подобным же образом изучали кинетику гидрофторирования оксида никеля гидрофторидом аммония, рис. 6.

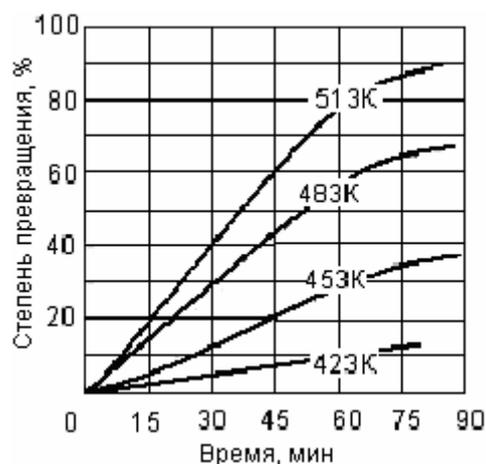


Рис. 6. Зависимость степени реагирования от времени для процесса гидрофторирования оксида никеля гидрофторидом аммония при различных температурах

Для оксида никеля зависимость степени превращения от времени представлена на рис. 6 и описывается следующим уравнением:

$$\alpha = 1 - [1 - (2 \cdot 10^6 \cdot \exp(-102000/RT) \cdot \tau)^{1/2}]^3.$$

Энергия активации процесса составила 102 кДж/моль. Процесс протекает в кинетической области реагирования. Способ ускорения процесса – повышение температуры.

Для оксида железа (III) зависимость степени превращения от времени представлена на рис. 7 и описывается следующим уравнением:

$$\alpha = 1 - [1 - (470 \cdot \exp(-66500/RT) \cdot \tau)^{1/2}]^3.$$

Энергия активации процесса составила 66,5 кДж/моль. Процесс протекает в кинетической области реагирования. Способ ускорения процесса – повышение температуры.

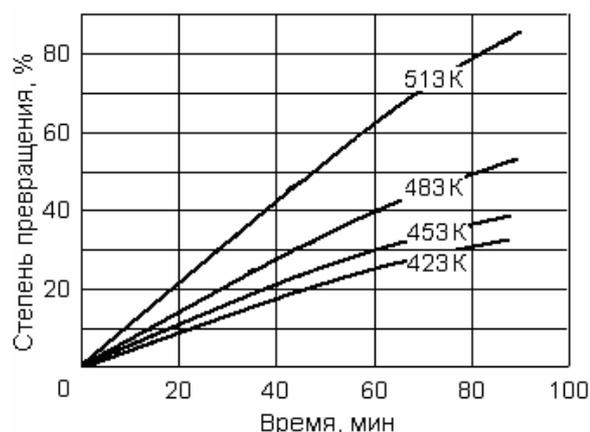


Рис. 7. Зависимость степени реагирования от времени для процесса гидрофторирования оксида железа (III) гидрофторидом аммония при различных температурах

3. Технологическая схема

На основании проведенных исследований процессов взаимодействия оксидов меди, железа и никеля с гидрофторидом аммония была разработана технологическая схема процесса разделения рудного концентрата на индивидуальные оксиды (рис. 8). Единственным реагентом, используемым для данного процесса, являются фторид аммония (NH_4F) или гидрофторид аммония ($\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$), который регенерируется и возвращается в голову процесса для разложения новой партии сырья. Регенерация фторидов аммония происходит при воздействии на него аммиачной воды на любые фториды. Процессы пирогидролиза фторидов меди и железа описаны в литературе [6]. Поведение аммиакатов меди описано в литературе [7].

При фторировании кремний-железо-медно-никелевого концентрата фторидами аммония образуются комплексные фторидные соединения кремния $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, меди $\text{CuF}_2 \cdot \text{HF}$, никеля $(\text{NH}_4)_2\text{NiF}_4$ и железа $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$. При нагревании профторированной смеси при температуре 320...350 °С, происходит испарение гексафторосиликата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, в результате происходит обескремнивание исходной смеси. Оставшиеся фториды меди, никеля и железа обрабатываются водяным паром при температуре 100...150 °С, при

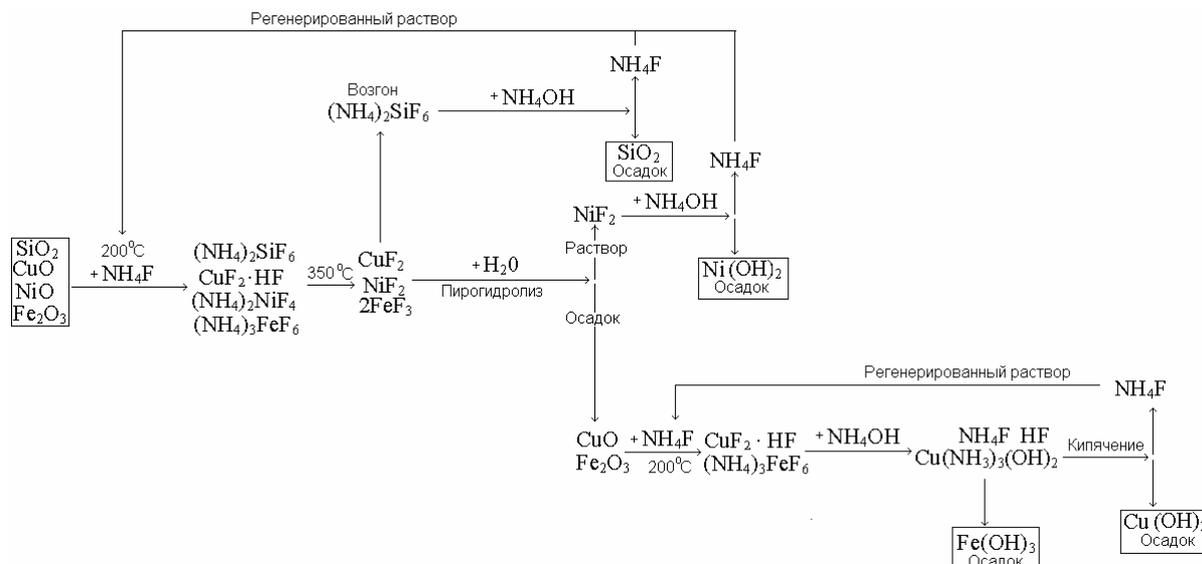


Рис. 8. Технологическая схема разделения минеральной оксидной смеси кремния, железа, меди и никеля на индивидуальные оксиды

этом фторид никеля с водяным паром не реагирует, а фториды меди и железа подвергаются пирогидролузу и переходят в оксидную форму. При обработке полученной смеси водой фторид никеля остаётся в растворе (растворимость NiF_2 – 26 г/л), а оксиды железа и меди выпадают в осадок. Выделенные оксиды железа и меди вновь обрабатывают фторидами аммония для получения комплексных фторидов. Смесь фторидов железа и меди обрабатывают аммиачной водой. В результате реакции в осадок выпадает гидроксид железа, а фторид меди переходит в форму растворимого аммиака.

Таким образом, поставленная цель достигнута – кремний-железо-медно-никелевый концентрат разделён на индивидуальные оксиды.

Выводы

1. Термодинамическими расчетами показано, что проведение реакций гидрофторирования гидродифторидом аммония оксидов железа, меди и никеля возможно при температурах свыше 420 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. – М.: Изд-во МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1990. – 162 с.
2. Борбат В.Ф., Чариков Э.О., Андреева Л.Н. Переработка золошлаков фторидным способом // Современные неорганические фториды: Сб. трудов I Междунар. сибирского семинара. – Новосибирск, 2003. – С. 52–54.
3. Дьяченко А.Н. Галогенаммонийная технология переработки металлургических шлаков // Цветные металлы. – 2005. – № 5–6. – С. 71–75.
4. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1999. – 527 с.
5. Мельниченко Е.И., Эпов Д.Г., Крысенко Г.Ф., Овсянникова А.А., Масленникова И.Г. Процессы обескремнивания при пе-

2. С использованием термогравиметрического метода показано, что образование фторидов меди, никеля, железа при взаимодействии их оксидов с фторидом аммония протекает через стадии образования фтороаммонийных комплексов, которые последовательно разлагаются.

3. Зависимость степени превращения от времени для процесса гидрофторирования оксидов в интервале температур 423...513 К описывается следующим уравнением:

$$\text{для CuO: } \alpha = 1 - [1 - (1100 \cdot \exp(-78000/RT) \cdot \tau)^{1/2}]^3;$$

$$\text{для NiO: } \alpha = 1 - [1 - (2 \cdot 10^6 \cdot \exp(-102000/RT) \cdot \tau)^{1/2}]^3;$$

$$\text{для Fe}_2\text{O}_3: \alpha = 1 - [1 - (470 \cdot \exp(-66500/RT) \cdot \tau)^{1/2}]^3.$$

4. Предложена технологическая последовательность фтороаммонийного цикла переработки медно-никелевого концентрата с выделением в отдельные фракции оксида меди и оксида никеля. Сущность метода заключается в обработке смеси оксидов фторидом аммония, с последующим разделением фторидов, регенерацией и возвратом в цикл фторида аммония.

реработке и обогащении минерального сырья гидродифторидом аммония // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т. 69. – Вып. 8. – С. 1248–1251.

6. Лапаш Н.М., Кайдалова Т.А. Твердофазное взаимодействие фторопатита с гидродифторидом аммония // Журнал неорганической химии. – 1996. – Т. 41. – № 4. – С. 557–559.
7. Раков Э.Г., Тесленко В.В. Пирогидроллиз неорганических фторидов. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 153 с.
8. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 1. – М.: Химия, 1973. – 656 с.

Поступила 07.12.2006 г.