

УДК 66.002.3; 622.7.004.18

**ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ  
КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩЕГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ**

**В. С. Римкевич<sup>1</sup>, А. П. Сорокин<sup>1,2</sup>, А. А. Пушкин<sup>1</sup>, И. В. Гиренко<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт геологии и природопользования ДВО РАН, E-mail: igip@ascnet.ru,  
пер. Релочный, 1, 675000, г. Благовещенск, Россия

<sup>2</sup>Амурский научный центр ДВО РАН, E-mail: amurnc@ascnet.ru,  
пер. Релочный, 1, 675000, г. Благовещенск, Россия

Проведены исследования по выявлению оптимальных физико-химических условий процессов глубокой переработки кальцийсодержащего алюмосиликатного сырья. Разработана инновационная технология комплексного извлечения нанодисперсного аморфного кремнезема, глинозема, фторида кальция и других полезных компонентов.

*Кальцийсодержащее алюмосиликатное сырье, физико-химическая переработка, комплексное извлечение, инновационная технология, аморфный кремнезем, глинозем, полезные компоненты*

Практически неисчерпаемым кальцийсодержащим алюмосиликатным природным сырьем для получения глинозема, алюминия и других полезных компонентов считаются анортозиты — мономинеральные плагиоклазовые породы. На территории Российской Федерации выделяют семь областей, в которых анортозиты распространены достаточно широко: Кольская, Прибалтийская, Южно-Уральская, Волго-Уральская, Анабарская, Алданская и Охотская [1]. Для анортозитов нашей страны характерны обширные площади массивов и близповерхностное залегание, что делает их благоприятными для добычи и переработки. Наиболее богаты глиноземом анортозиты Джугджурского массива (Охотская область), которые имеют средний состав, мас. %:  $Al_2O_3$  — 28.1,  $SiO_2$  — 53.7,  $Fe_2O_3$  — 1.3,  $CaO$  — 11.2 и  $Na_2O$  — 4.6. Анортозиты встречаются в США, Норвегии и Канаде, где занимают площадь более 70 тыс. км<sup>2</sup>.

На северо-западе Амурской области находится Каларский анортозитовый массив, который расположен в юго-западной части Алданского щита и входит в состав Олекмо-Становой минералогической провинции [2]. Площадь массива около 3 000 км<sup>2</sup>, что ставит его в ряд крупнейших анортозитовых массивов мира. Общие прогнозные ресурсы анортозитов Каларского массива оцениваются в 34 млрд т с глубиной подсчета 30 м. Близость анортозитов к Байкало-Амурской магистрали, обеспеченность района электроэнергетическими ресурсами и разработка экономически рентабельной технологии создают благоприятные условия для развития алюминиевой промышленности в Амурской области.

Золы углей и отходы углеобогащения являются кальцийсодержащим алюмосиликатным техногенным сырьем [3]. К группе высокоглиноземистых относятся золы углей Подмосковского бассейна, Кавказа, Урала, Кузбасса и Дальнего Востока. В глиноземистых золах содержание оксида алюминия составляет 20–30%, оксида кремния 40–55%, оксида кальция до 15% и оксидов

железа до 10%. В отходах углеобогащения оксиды алюминия и кремния входят в основном в состав каолинита, в золах — в состав муллита и кварца. Только на тепловых станциях Российской Федерации накоплено более 900 млн т золошлаковых отходов, которые мало используются, загрязняют окружающую среду и занимают значительные территории.

В Амурской области большими перспективами для комплексной переработки кальцийсодержащего техногенного сырья обладает золоотвал Благовещенской ТЭЦ, расположенный в 3 км западнее ТЭЦ в пади Горбуниха, которая превратилась в естественный резервуар для хранения золы. Четыре котла Благовещенской ТЭЦ потребляют ежегодно около 1 млн т угля, и годовое поступление золы на золоотвал составляет 150 тыс. т в пересчете на сухое топливо. Золошлаковый материал накапливается в золоотвале, и его объем составляет более 3 млн т.

Существующие способы переработки кальцийсодержащего алюмосиликатного сырья отличаются сложностью и многостадийностью процесса, большими энергетическими затратами, значительным расходом материальных ресурсов и не нашли широкого распространения в промышленности Российской Федерации.

В последние годы важное значение приобретает переработка минерального сырья методами фторидной металлургии. Если еще недавно крупнейшей областью применения фторидов являлась атомная промышленность для производства гексафторида урана, то сейчас — производство фторполимеров. Однако рентабельность фторидных методов напрямую зависит от многократного использования газообразного фтора, фтористого водорода и плавиковой кислоты, требующих повышенного обеспечения технологической и экологической безопасности.

В настоящее время получило развитие фторидно-аммониевое обогащение алюмосиликатов и силикатов под действием гидрофторида ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) и фторида ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) аммония, которые в нормальных условиях представляют собой экологически и технологически безопасные вещества [4–6] и позволяют проводить глубокую переработку указанного сырья при значительном уменьшении материальных и энергетических затрат [7–9].

Цель исследований — разработка инновационной фторидно-аммониевой технологии обогащения кальцийсодержащего алюмосиликатного сырья, при которой осуществляется его глубокая переработка с комплексным извлечением различных полезных компонентов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования — анортозиты Каларского и Котозерского (Карелия) массивов, которые являются почти мономинеральными породами, состоящими, согласно рентгенофазовому и минералогическому анализам, из плагиоклазов лабрадоритового и андезинитового составов (табл. 1). Для сравнения приведены данные химических анализов образцов кальцийсодержащего алюмосиликатного техногенного сырья: золы от сжигания углей Канско-Ачинского и Кузбасского угольных бассейнов и электромагнитной фракции угольной золы Благовещенской ТЭЦ. В [9] представлены результаты исследований по фторидно-аммониевому обогащению кальцийсодержащих техногенных отходов Благовещенской ТЭЦ с комплексным извлечением различных полезных компонентов. Из рентгенофазового анализа следует, что наиболее распространенная электромагнитная фракция (88,7 мас. %) золы Благовещенской ТЭЦ состоит из минералов кварца ( $\text{SiO}_2$ ) и муллита ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ). В этой фракции преобладают частицы пузырьчатого стекла алюмосиликатного и силикатного составов и их шлакоподобные агрегаты, присутствуют зерна кварца и полевых шпатов. Химические анализы анортозитов и золы от сжигания углей близки (табл. 1), но исходное сырье отличается по фазовому и минералогическому составу.

ТАБЛИЦА 1. Химический состав кальцийсодержащего алюмосиликатного природного и техногенного сырья

Оксиды, мас. %	Анортозит			Зола		
	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	49.06	53.59	55.14	46.60	49.00	54.27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.60	25.21	25.31	26.91	21.93	21.01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.06	2.03	0.21	8.89	6.45	7.82
TiO <sub>2</sub>	0.56	0.42	0.06	0.11	0.72	0.66
MgO	1.39	0.84	0.32	2.31	1.89	2.49
CaO	11.34	9.75	14.15	12.82	4.07	8.24
Na <sub>2</sub> O	4.10	5.13	3.33	0.20	1.34	0.40
K <sub>2</sub> O	0.35	0.76	0.35	0.61	1.20	1.23
SO <sub>3</sub>	Не опр.	0.03	0.02	1.04	2.42	0.27
п.п.п.	2.23	1.86	0.82	0.40	0.52	2.91
Сумма	99.69	99.62	99.71	99.89	99.54	99.3

Примечание. 1 и 2 — анортозиты Каларского массива (Амурская область); 3 — анортозиты Котозерского массива (Карелия); 4 и 5 — зола от сжигания углей Канско-Ачинского и Кузбасского угольных бассейнов; 6 — зола Благовещенской ТЭЦ (Амурская область).

Для переработки анортозитов применялся гидродифторид аммония (NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>) марки ч. д. а. и аммиачная вода (NH<sub>4</sub>OH) марки х. ч. Исходные компоненты, взятые в заданных соотношениях, растирали, перемешивали и помещали в тефлоновые, стеклоуглеродные или платиновые тигли или чашки. Фторирование выполняли на лабораторной установке специальной конструкции с реактором из никелевого сплава, в котором исходное сырье спекали с гидродифторидом аммония и полученные смеси термически обрабатывали при заданных температуре и времени выдержки. Для разделения и сбора летучих продуктов использовался двухзонный конденсатор, изготовленный из нержавеющей стали и фторопласта. Выделяющийся газообразный аммиак и пары воды улавливались во фторопластовом устройстве, заполненном водным раствором, с регенерацией аммиачной воды. Восстановление гидродифторида аммония осуществлялось в лабораторном выпаривателе-кристаллизаторе, синтез аморфного кремнезема и гидроксида алюминия — в гидролизном аппарате, сделанным из фторопласта, синтез глинозема — в электропечи специальной конструкции.

Исходное сырье, промежуточные фазы и конечные продукты исследовались химическим, рентгенофазовым, спектральным и электронно-микроскопическими методами. Химический анализ на содержание элементов (Si, Al, Fe, Ca, Na, K и др.) в пробах проводился на спектрометре XRF-1800 SIMADZU. Содержание фтора и аммиака определялось соответственно после отгонки H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и NH<sub>3</sub> титрованием полученных растворов нитратом тория и серной кислотой. Для рентгенофазового анализа применялся рентгеновский дифрактометр MAXIMA XRD-700 (CuK $\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.54060\text{\AA}$ ) с базой данных для фазового анализа ICDD PDF 2008. Спектральный анализ микропримесей выполнялся на спектрографе СТЭ-1 со скрещенной дисперсией со стандартным определением 44 элементов. В результате электронно-микроскопических исследований на сканирующем электронном микроскопе GSM-6390 LV JEOL устанавливались порообразующие элементы, на атомно-силовом микроскопе SOLVER P47 — размеры наночастиц.

Расчеты термодинамических параметров, константы скорости и энергии активации химических реакций осуществлялись с помощью программ, разработанных на основе приложения Microsoft Access 2007.

Перед началом экспериментальных работ рассчитывались термодинамические вероятности протекания химических реакций комплексной переработки анортозитов по данным, представленным в [10, 11]. Согласно расчетам (табл. 2), реакции протекают в сторону образования конечных продуктов.

ТАБЛИЦА 2. Расчетные значения энергии Гиббса  $\Delta G$  для химических реакций комплексной переработки анортозитов, кДж

Реакция	$T, ^\circ\text{C}$	25	100	200	300	400	500	600
1	$\text{SiO}_2 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$							
	$\Delta G$	-34.4	-69.3	-115.9	-162.5	-209.4	-255.6	-348.8
2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$							
	$\Delta G$	-340.4	-339.1	-337.3	-335.5	-333.7	-331.9	-328.3
3	$\text{CaO} + \text{NH}_4\text{HF}_2 = \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$							
	$\Delta G$	-157.9	-180.2	-208.8	-239.4	-268.0	-298.7	-357.9
4	$\text{Na}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$							
	$\Delta G$	-309.7	-331.7	-360.1	-390.5	-419.9	-449.2	-508.0
5	$\text{K}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{KF} + \text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$							
	$\Delta G$	-342.5	-247.4	-336.6	-425.8	-486.4	-486.4	-547.0
6	$\text{AlF}_3 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 3\text{HF}$							
	$\Delta G$	17.0	3.0	-16.0	-35.0	-54.0	-72.0	-91.0
7	$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 = \text{AlF}_3 + 3\text{NH}_3\uparrow + 3\text{HF}\uparrow$							
	$\Delta G$	268.4	187.0	78.5	-30.1	-138.6	-247.2	-464.3
8	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 4\text{NH}_4\text{OH} = \text{SiO}_2\downarrow + 6\text{NH}_4\text{F} + 2\text{H}_2\text{O}$							
	$\Delta G$	-48.7	-19.1	20.3	59.7	99.2	138.6	217.5
9	$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 3\text{NH}_4\text{OH} = \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 6\text{NH}_4\text{F}$							
	$\Delta G$	-43.0	-71.1	-108.5	-145.9	-183.3	-220.7	-258.1
10	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH}$							
	$\Delta G$	-9.6	-3.4	4.9	13.2	21.5	29.8	38.1
11	$\text{NH}_3 + \text{HF} = \text{NH}_4\text{F}$							
	$\Delta G$	-39.1	-23.3	-2.1	19.1	40.3	61.5	83.7
12	$2\text{NH}_4\text{F} = \text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{NH}_3\uparrow$							
	$\Delta G$	0.5	-12.0	-28.7	-45.4	-62.1	-78.8	-95.5

На основании полученных экспериментальных данных по убыли массы навесок за определенные промежутки времени при заданных параметрах и по результатам химических анализов на элементы в продуктах реакций вычислялись кинетические составляющие процессов — константы скорости и энергии активации. Степень образования продуктов реакций, необходимая для дальнейших расчетов, вычислялась по формуле:  $\alpha = m/m_0$ , где  $m$  — масса образовавшегося продукта в момент времени  $\tau$ ,  $m_0$  — теоретически возможное его количество.

Расчеты осуществлялись по степенному и экспоненциальному законам, а также по уравнениям Авраами и Праута – Томпкинса [12]. Для каждого уравнения проводилась линеаризация и определялись константы скоростей и энергий активации, а также погрешности аппроксимаций и констант скоростей. Ошибки при расчетах кинетических параметров не превышали 3%. Результаты расчетов показывают, что реакции спекания и сублимации протекают в диффузионной зоне по экспоненциальному закону при всех температурах.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При смешивании анортозита с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  в стехиометрическом соотношении 1:2.6 с повышением температуры начинается процесс спекания с выделением воды и аммиака, который описывается реакциями основных компонентов 1–5 (табл. 2).

На рис. 1 приведены кинетические зависимости количества выделившегося при спекании аммиака от времени при различных температурах. С учетом констант скоростей и энергии активации процесс протекает в диффузионной области (табл. 3, реакции 1–5); способ ускорения процесса — повышение температуры. При температурах выше температуры плавления  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  ( $126.8^\circ\text{C}$ ) взаимодействие происходит с максимальной скоростью, а при  $200^\circ\text{C}$  за 3 ч достигается выделение аммиака более 98% от теоретически возможного. Выделяющийся газообразный аммиак и пары  $\text{H}_2\text{O}$  образуют аммиачную воду по реакции 10, которая поступает на стадии гидролиза (реакции 8, 9).

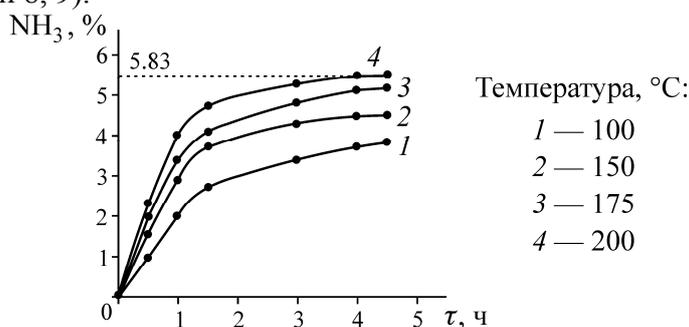


Рис. 1. Зависимость количества аммиака ( $\text{NH}_3$ ), выделившегося при спекании анортозита с гидродифторидом аммония, от времени процесса  $\tau$  при различных температурах. Штрихами показано теоретически возможное количество аммиака

ТАБЛИЦА 3. Значения констант скорости  $K_c$  и энергии активации  $E_a$  процессов, описываемых реакциями спекания (1–5) и сублимации (7)

$T_{(1-5)}, ^\circ\text{C}$	$K_c, \text{мин}^{-1}$	$T_{(7)}, ^\circ\text{C}$	$K_c, \text{мин}^{-1}$
Реакции (1–5)		Реакция (7)	
100	0.003955	350	0.009749
150	0.005849	450	0.02121
175	0.007644	550	0.03047
200	0.01816	—	—
$E_a, \text{кДж/моль}$	29.8	—	24.5

По данным рентгенофазового анализа, полученный порошкообразный спек состоит из смеси гексафтороалюмината ( $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ) и гексафторосиликата ( $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ) аммония, фторидов кальция ( $\text{CaF}_2$ ) и натрия ( $\text{NaF}$ ). Результаты исследований по влиянию фторирующего реагента (20% от стехиометрии) на выход смеси фторидно-аммониевых солей показали, что оптимальным является расчетное стехиометрическое отношение 1 : 2.6. Если это соотношение меньше, например 1 : 2.2, то выход целевых продуктов снижается до 70% по массе; при большем соотношении (1 : 3) выход продуктов достигает более 98% по массе, однако при этом выделяется повышенное количество  $\text{NH}_3$  и гидродифторид аммония расходуется не полностью.

Термическая переработка при температурах  $350–550^\circ\text{C}$  полученного в оптимальных условиях порошкообразного спека в восстановительных условиях приводит к образованию нелетучего остатка, который состоит из фторидов алюминия, кальция и натрия. При термической обработке осуществляется реакция 7, а фторид кальция и фториды щелочных металлов не подвергаются сублимации и остаются в нелетучем остатке.

После термической обработки при температурах выше  $300^\circ\text{C}$  происходит сублимация летучего  $(\text{NH}_4)\text{SiF}_6$ , что согласуется с выводами, изложенными в [4, 6]. На рис. 2 представлены кинетические кривые, рассчитанные по данным убыли массы нелетучего остатка в восстанови-

тельных условиях с получением фторида алюминия и других компонентов при различной температуре и времени выдержки. Процесс характеризуется низкой энергией активации и высокими константами скорости (табл. 3, реакция 7). Видно, что температура 550 °С является наиболее благоприятной для обескремнивания и за 30 мин масса нелетучего остатка составляет более 98 % от теоретически возможной.

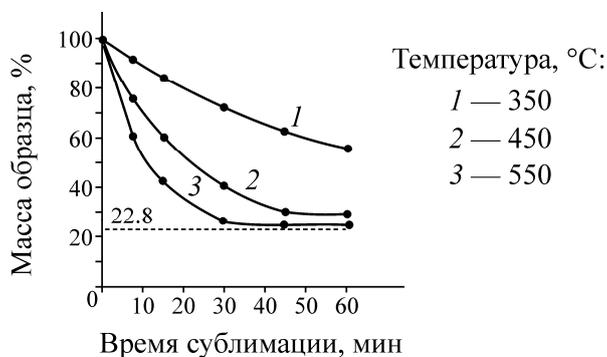


Рис. 2. Кинетические кривые улетучивания гексафторосиликата аммония в восстановительных условиях при различных температурах с получением нелетучего остатка. Штрихами показано теоретически возможное количество нелетучего остатка

Летучий  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  улавливается в первой зоне конденсатора, а пары  $\text{NH}_3$  и  $\text{HF}$ , выделяющиеся в результате разложения фторидно-аммониевых солей, взаимодействуют между собой во второй зоне конденсатора с образованием фторида аммония по реакции 11. Фторид аммония направляется в выпариватель-кристаллизатор, где при выпаривании водного раствора  $\text{NH}_4\text{F}$  образуется гидрофторид аммония по реакции 12, который поступает в начало технологического процесса.

Эмиссионный спектральный анализ показал, что гексафторосиликат аммония имеет высокую химическую чистоту — содержание металлических примесей не превышает  $10^{-4} - 10^{-5}$  мас. % ( $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$  и др.). Повторная сублимационная очистка позволяет получить  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  с содержанием примесей менее  $10^{-6} - 10^{-8}$  мас. %.

Водный раствор гексафторосиликата аммония (3–33 мас. %  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ) взаимодействует с аммиачной водой (25 мас. %  $\text{NH}_3$ ) при температуре 20–80 °С и pH 8–9 по реакции 8. Образовавшийся гель выпадает в осадок, выдерживается в течение 1 ч и затем путем фильтрования отделяется от раствора  $\text{NH}_4\text{F}$ , который поступает на дальнейшую переработку (реакция 12).

В результате происходит синтез нанодисперсного аморфного кремнезема высокой химической чистоты со средним размером наночастиц 17–89 нм. По данным анализа на атомно-силовом микроскопе SOLVER R-47, наименьшего среднего значения (17 нм) размер наночастиц достигает в условиях синтеза при исходной концентрации 3 мас. %  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  и температуре 80 °С; наночастицы увеличиваются до средних размеров 61 и 89 нм при концентрациях 20 и 33 мас. %  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  соответственно для аналогичной температуры. При концентрации 3 мас. %  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  понижение температуры синтеза до 20 °С способствует увеличению среднего размера наночастиц до 33 нм.

В разбавленных растворах при концентрации 3 мас. %  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  и температуре 80 °С происходит максимальное извлечение аморфного кремнезема, равное 92,36 мас. %, которое уменьшается до 71,47 мас. % при концентрации 33 мас. %  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  для аналогичной температуры. При концентрации 3 мас. %  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  и температуре 20 °С степень извлечения аморфного кремнезема составляет 82,35 мас. % и она уменьшается до 68,53 мас. % с повышением концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  до 20 мас. % для аналогичной температуры.

Спектральный анализ нанодисперсных порошков аморфного кремнезема подтверждает наличие в них минимального количества примесей (менее  $10^{-4}$  мас. %); на дифрактограммах наблюдается рентгеноаморфное гало с отсутствием кристаллических фаз. По данным химического анализа, в аморфном кремнеземе содержится 99.99 мас. %  $\text{SiO}_2$  и обнаружены следы фтора. Извлеченный аморфный кремнезем по техническим характеристикам соответствует высококачественным сортам “белой сажи” и аэросила [13, 14].

Образовавшийся после сублимации нелетучий остаток подвергался выщелачиванию водой с удалением хорошо растворимых фторидов щелочных металлов ( $\text{NaF}$  и  $\text{KF}$ ). Полученный нерастворимый осадок, состоящий, по данным рентгенофазового анализа, из  $\text{AlF}_3$  и  $\text{CaF}_2$ , подвергался спеканию  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  при температуре  $180^\circ\text{C}$  в течение 3 ч с образованием гексафтороалюмината аммония по реакции 6; фторид кальция не подвергается термической обработке. После выщелачивания водой с удалением растворимого  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  образуется концентрат, состоящий из фторида кальция (флюорит).

Далее в водном растворе (0.5–3 мас. %  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ) гексафтороалюминат аммония взаимодействует с аммиачной водой (25 мас. %  $\text{NH}_3$ ) при температуре  $20\text{--}80^\circ\text{C}$  до образования осадка гидроксида алюминия при pH 8–9 (реакция 9), который выдерживался при заданной температуре в течение 1 ч. Затем осадок путем фильтрования отделялся от раствора фторида аммония, который поступал на стадию регенерации  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (реакция 12).

В результате протекания процесса (реакция 9) происходило образование микрочастиц гидроксида алюминия с размерами фракций, по данным седиментационного анализа, от 1 до 10 мкм — 2–10 %, от 10 до 50 мкм — 10–60 %, микрочастицы крупнее 50 мкм — более 30 % по массе. Спектральный анализ микрочастиц гидроксида алюминия показал наличие в них минимального количества примесей (менее  $10^{-1}$  мас. %), на дифрактограммах фиксируется кристаллическая фаза гиббсит. Из химического анализа следует, что в гидроксиде алюминия содержится 64.98 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , суммарное содержание щелочей ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) не превышает 0.1 мас. %.

В разбавленных растворах при концентрации 0.5 мас. %  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  и температуре  $80^\circ\text{C}$  достигается максимальное извлечение гидроксида алюминия, равное 97.10 мас. %, которое уменьшается до 88.91 мас. % при концентрации 3 мас. %  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  для аналогичной температуры. При концентрации 0.5 мас. %  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  и температуре  $20^\circ\text{C}$  степень извлечения гидроксида алюминия составляет 91.88 мас. % и она уменьшается до 77.62 мас. % с повышением концентрации  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  до 2 мас. % для аналогичной температуры.

При математической обработке результатов экспериментов предполагалось, что массовая степень извлечения аморфного кремнезема или гидроксида алюминия зависит от температуры по уравнению Аррениуса [12]:  $\alpha = \alpha_0 \exp(-E_a/RT)$ , а энергия активации вычислялась по формуле:  $E_a = R \Delta \ln \alpha / \Delta(1/T)$ . Среднее значение  $E_a$  составляет 1.6 кДж/моль для реакции 8 и 1.75 кДж/моль для реакции 9, что свидетельствует о протекании этих реакций в диффузионной области.

Затем гидроксид алюминия подвергался кальцинации при температуре  $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$  в течение 20–40 мин с получением кондиционного металлургического глинозема, содержащего, согласно рентгенофазовому анализу, 60–80 %  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и 20–40 %  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . По данным химического, электронно-микроскопического и спектрального анализов, полученный глинозем содержит 99.8 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и следующие примеси, мас. %:  $\text{SiO}_2$  — 0.02,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0.03,  $\text{TiO}_2$  — следы;  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  не обнаружены, и соответствует маркам Г0 и Г1 [15]. Из него путем электролитического восстановления извлекался технический алюминий марок А5–А85.

Расчитан материальный баланс и определены расходные коэффициенты для всех химических соединений, участвующих в реакциях комплексной переработки анортозитов Котозерского массива. Материальные потоки показаны на рис. 3, где под формулами химических соединений приведены расходные коэффициенты на 100 кг исходного сырья. На схеме в скобках обо-

значены химические реакции комплексной переработки анортозита, термодинамические вероятности прохождения которых отражены в табл. 2. Применяемые дополнительные компоненты легко восстанавливаются с отсутствием твердых, жидких и газообразных отходов, что позволяет многократно использовать их в технологическом процессе (реакции 10–12) с замкнутым циклом оборотной воды.

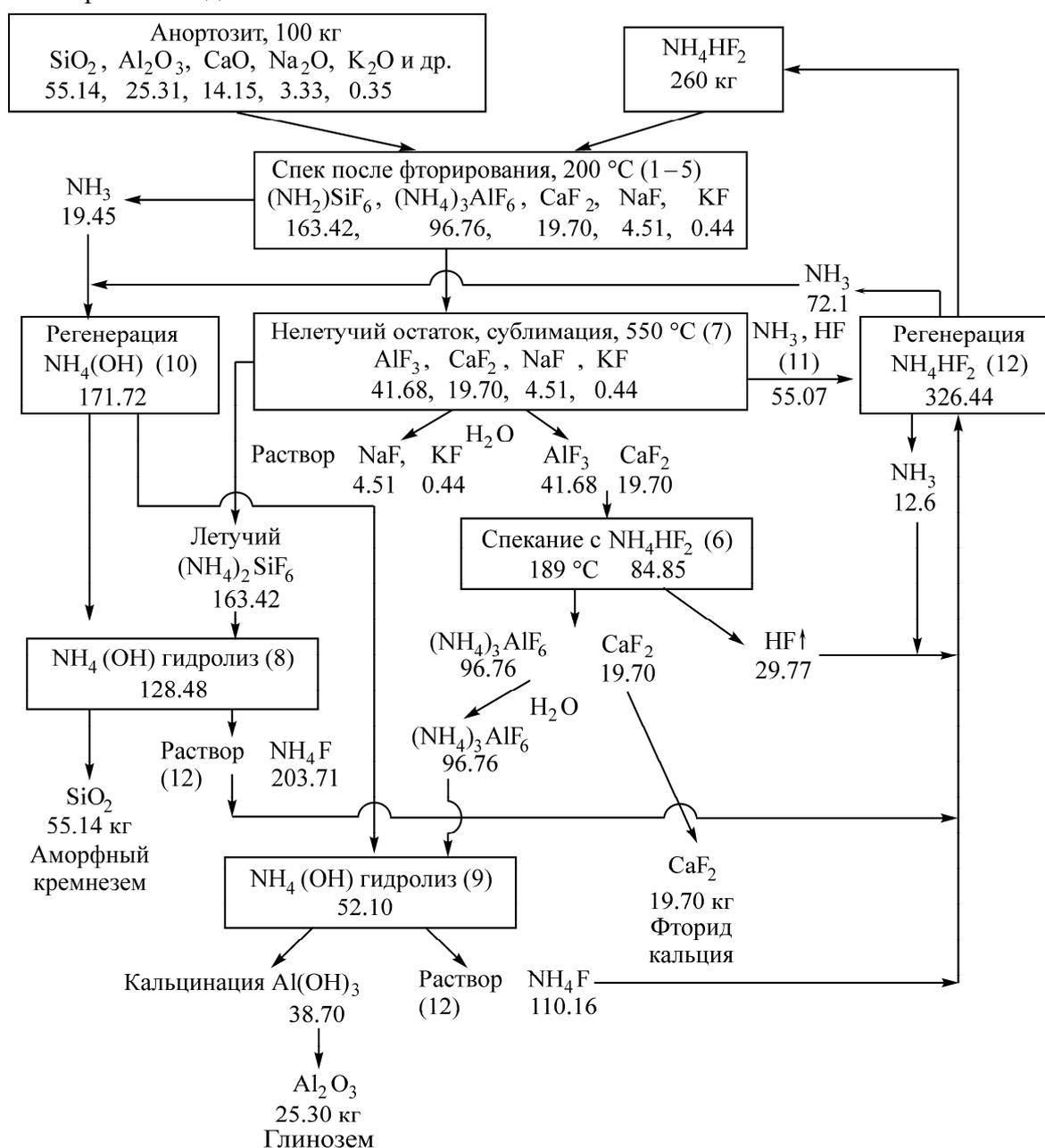


Рис. 3. Технологическая схема материальных потоков при комплексной переработке анортозитов Котозерского массива с теоретическим извлечением полезных компонентов

Приведенная схема показывает замкнутость материальных потоков, где теоретически можно регенерировать 94.66% гидрофторида аммония и 95.13% аммиачной воды. При комплексной переработке анортозита теоретически образуются 55.14 кг аморфного кремнезема, 25.30 кг глинозема, 19.70 кг фторида кальция и другие полезные компоненты — гексафторосиликат аммония, фториды натрия и калия, которые используются в различных отраслях промышленности.

В лабораторных условиях при физико-химическом обогащении анортозита степень извлечения аморфного кремнезема составляет 97.1 %, глинозема — 96.2 %, фторида кальция — 95.3 %, степень регенерации гидродифторида аммония и аммиачной воды достигает 94 %. При повышенном содержании оксидов железа в исходном сырье (табл. 1) нерастворимый осадок после сублимации подвергался обработке соляной кислотой с получением раствора хлорида железа ( $\text{FeCl}_3$ ), из которого известным методом [9] извлекался красный железоксидный пигмент ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Среднемировая стоимость (долл./кг) аморфного кремнезема составляет 5.0, глинозема — 0.45, гексафторосиликата аммония — 4.0, фторида кальция — 2.8, анортозита — 0.04, гидродифторида аммония — 2.0 и аммиачной воды — 0.1. Степень регенерации применяемых дополнительных компонентов довольно высокая, что обеспечивает экономическую рентабельность, замкнутый цикл и экологическую безопасность технологического процесса.

Аморфный кремнезем используется как наполнитель для резины, пластмассы, красок, цветных лаков, лекарственных и косметических веществ, при производстве полупроводникового кремния и других целей; глинозем — для производства технического алюминия электролитическим способом, для изготовления специальных видов керамики и электрокерамики. Обладающий сильными огнестойкими и биоцидными свойствами гексафторосиликат аммония находит применение в деревообрабатывающей, пищевой, химической и других отраслях промышленности. Фторид кальция является компонентом металлургических флюсов при плавке чугуна и стали, необходим для изготовления специальных стекол, керамики, оптических и лазерных материалов и других целей.

#### ВЫВОДЫ

Теоретическими и экспериментальными исследованиями процессов комплексной переработки кальцийсодержащего алюмосиликатного сырья определены оптимальные условия получения аморфного кремнезема, глинозема, фторида кальция и других полезных компонентов. Разработана инновационная технология физико-химического обогащения анортозитов, промышленное освоение которой позволит перерабатывать большие объемы кальцийсодержащего алюмосиликатного сырья в более экологически чистых и технологически безопасных условиях, а стоимость выпускаемых товарных продуктов будет превышать в десятки и сотни раз стоимость исходного сырья.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богатиков О. А. Анортозиты. — М.: Наука, 1979. — 231 с.
2. Васильев В. А., Капанин В. П., Ковтонюк Г. П. и др. Минерально-сырьевая база Амурской области на рубеже веков. — Благовещенск: Зея, 2000. — 168 с.
3. Делицын Л. М., Власов А. С. Необходимость новых подходов к использованию золы ТЭС // Теплоэнергетика. — 2010. — № 4. — С. 49–55.
4. Макаров Д. В., Беляевский А. Т., Меньшиков Ю. П., Нестеров Д. П., Юсупов М. Ф. Исследование механизма и кинетики взаимодействия порошкового нефелина с гидродифторидом аммония // Журн. прикл. химии. — 2007. — Т. 80. — № 2. — С. 177–182.
5. Zhang W., Hu Z., Liu Y., Chen H., Gao S., and Gaschnig R. M. Total rock dissolution using ammonium bifluoride ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) in screw-top teflon vials: a new development in open-vessel digestion, *Analytical Chemistry*, 2012, Vol. 84, No. 24. — P. 10686–10693.

6. Римкевич В. С., Сорокин А. П., Гиренко И. В. Фторидная технология переработки кианитовых концентратов с комплексным извлечением полезных компонентов // ГИАБ. — 2014. — № 7. — С. 137–147.
7. Khalil N. M., Agila R., Othman H. A., and Ewais E. M. Improvement of the extraction efficiency of nanosized alumina from libyan clay, *InterCeram: International Ceramic Review*, 2009, Vol. 58, No. 6. — P. 388–393.
8. Гулюта М. А., Андреев В. А., Буйновский А. С. и др. Исследование процесса активации упорных урансодержащих руд аммонийно-фторидными растворами // Изв. ТПУ. — 2014. — Т. 324. — № 3. — С. 53–59.
9. Римкевич В. С., Сорокин А. П., Чурушова О. В. Эффективная технология физико-химического обогащения техногенных угольных отходов предприятий теплоэнергетики // ФТПРПИ. — 2016. — № 4. — С. 177–185.
10. Равдель А. А., Пономарева А. М. Краткий справочник физико-химических величин. — Л.: Химия, 1983. — 234 с.
11. Лидин Р. А., Андреева Л. П., Молочко В. А. Справочник по неорганической химии. — М.: Химия, 1987. — 320 с.
12. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. — М.: Химия, 1999. — 528 с.
13. Tressaud A. Structural architecture and physical properties of some inorganic fluoride series: a review, *Journal of Fluorine Chemistry*, 2011, Vol. 132, No. 10. — P. 651–659.
14. Demyanova L. P., Rimkevich V. S., and Buynovskiy A. S. Elaboration of nanometric amorphous silica from quartz-based minerals using the fluorination method, *Journal of Fluorine Chemistry*, 2011, Vol. 132, No. 12. — P. 1067–1071.
15. Лайнер А. И., Еремин Н. И., Лайнер Ю. А., Певзнер И. З. Производство глинозема. — М.: Металлургия, 1978. — 344 с.

*Поступила в редакцию 17/II 2017*