

УДК 66.002.3; 622.7.004.18

**ЭФФЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ
НЕФЕЛИНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ**

В. С. Римкевич¹, А. П. Сорокин^{1,2}, А. А. Пушкин¹, И. В. Гиренко¹

¹Институт геологии и природопользования ДВО РАН,
E-mail: igip@ascnet.ru, пер. Релочный, 1, 675000, г. Благовещенск, Россия
²Амурский научный центр ДВО РАН, E-mail: amurnc@ascnet.ru,
пер. Релочный, 1, 675000, г. Благовещенск, Россия

Теоретически и экспериментально изучены процессы физико-химической переработки нефелиновых концентратов и выявлены оптимальные условия фторидно-аммониевого комплексного извлечения различных полезных компонентов. Предложена эффективная инновационная технология получения аморфного кремнезема, глинозема, красного железоксидного пигмента, фторида кальция и других товарных продуктов.

Нефелиновые концентраты, физико-химическая переработка, комплексное извлечение, эффективная технология, аморфный кремнезем, глинозем, полезные компоненты

DOI: 10.15372/FTPRPI20180215

Широко распространенные в природе силикатные и алюмосиликатные породы и получаемые из них нефелиновые концентраты являются практически неисчерпаемым источником глинозема, кремнезема, алюминия, кремния и других полезных компонентов [1]. Существуют различные методы переработки силикатов и алюмосиликатов (щелочной, кислотный, электротермический и др.) с комплексным извлечением различных товарных продуктов. В промышленности реализована щелочная технология переработки нефелинового концентрата с извлечением глинозема на Волховском алюминиевом заводе, Пикалевском ПО «Глинозем» и Ачинском глиноземном комбинате [2].

Большими перспективами обладают кислотные методы (азотно-, серно-, фосфорнокислотный и др.) извлечения глинозема при переработке нефелиновых концентратов [3–5]. Применяемые технологические схемы извлечения глинозема из силикатов и алюмосиликатов отличаются сложностью и многостадийностью процесса, повышенными материальными и энергетическими затратами, поэтому себестоимость продукта получается выше стоимости глинозема, извлекаемого из высококачественных бокситов способом Байера.

В настоящее время получила развитие фторидно-аммониевая переработка силикатов и алюмосиликатов на основе твердофазных реакций и под действием растворов гидрофторида (NH_4HF_2) и фторида (NH_4F) аммония, которые представляют собой экологически и технологически безопасные вещества [6–8] и позволяют комплексно извлекать различные полезные компоненты из сырья при значительном уменьшении материальных и энергетических затрат [9–11]. Предлагаемые методы [8, 11] реализованы в укрупненном лабораторном масштабе, и разработан проект опытно-промышленной установки мощностью 1 т/ч по исходному сырью.

В нормальных условиях фториды аммония — инертные кристаллические вещества, которые в отличие от других фторирующих агентов (фтор, фтористый водород, плавиковая кислота) не представляют существенной экологической опасности при приготовлении реакционных смесей, а при нагревании становятся более активными реагентами, чем газообразный фтор [12].

Цель настоящей работы — создание эффективной фторидно-аммониевой технологии переработки нефелиновых концентратов с комплексным извлечением различных полезных компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Большими перспективами для производства глинозема и алюминия обладают нефелиновые концентраты из апатито-нефелиновых месторождений Хибин Кольского полуострова, на долю которых приходится 70 % всех запасов алюмощелочных сиенитовых руд России [13]. Крупные запасы нефелиновых руд сосредоточены в Восточной Сибири на Кия-Шалтырском, Горячегорском, Мухальском, Баянкольском и других месторождениях [14]. На базе разведанных запасов Кия-Шалтырского и Горячегорского месторождений работает Ачинский глиноземный комбинат (Красноярский край).

Объектом исследования являлся нефелиновый концентрат состава, мас. %: SiO_2 — 43.19; Al_2O_3 — 27.74; Fe_2O_3 — 4.1; TiO_2 — 0.57; Na_2O — 13.0; K_2O — 7.7; CaO — 2.12; MgO — 0.77; P_2O_5 — 0.08; п.п.п. — 0.63 производства ОАО “Апатит” (Мурманская область) и нефелиновый концентрат состава, мас. %: SiO_2 — 42.59; Al_2O_3 — 26.76; Fe_2O_3 — 4.49; TiO_2 — 0.42; Na_2O — 11.69; K_2O — 2.94; CaO — 7.63; MgO — 1.32; P_2O_5 — 0.55; п.п.п. — 1.17 из Кия-Шалтырского месторождения (Кемеровская область). Нефелиновые концентраты по данным минералогического и рентгенофазового анализов состоят на 80 % по массе из каркасного алюмосиликата нефелина ($\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$) и примесей каркасного алюмосиликата микролина ($\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$), цепочечного силиката эгирина ($\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$) и других минералов. Перед опытами исходный материал измельчался до размеров менее 0.25 мм.

Для переработки нефелиновых концентратов применялись гидродифторид аммония (NH_4HF_2) марки ч.д.а., аммиачная вода (NH_4OH) марки ч. и соляная кислота (35 % HCl) марки х.ч. Твердый исходный материал растирали и помещали в тефлоновые, стеклоглеродные или платиновые тигли или чашки. Фторирование выполняли на лабораторной установке с реактором из никелевого сплава, в котором исходное сырье спекали с гидродифторидом аммония, и полученные смеси термически обрабатывали при заданных температурах и времени выдержки. Для разделения и сбора летучих продуктов использовали двухзонный конденсатор, изготовленный из нержавеющей стали и фторопласта. Выделяющийся газообразный аммиак и пары воды улавливали во фторопластовом устройстве, заполненном водным раствором. Выщелачивание железа осуществляли разбавленной соляной кислотой в аппарате из тефлона. Регенерацию гидродифторида аммония и соляной кислоты проводили в лабораторном выпаривателе-кристаллизаторе, синтез аморфного кремнезема, гидроксида алюминия и оксида железа — в гидролизном аппарате из фторопласта, синтез глинозема — в электропечи специальной конструкции.

Исходное сырье, промежуточные фазы и конечные продукты исследовали химическим, рентгенофазовым, спектральным, электронно-микроскопическим и другими методами анализа. Химический анализ на содержание элементов (Si, Al, Fe, Ca, Na, K и др.) в пробах проводили на спектрометре XRF-1800 SIMADZU. Содержание фтора и аммиака определялись соответственно после отгонки H_2SiF_6 и NH_3 титрованием полученных растворов нитратом тория и серной кислотой. Для рентгенофазового анализа применялся рентгеновский дифрактометр MAXIMA XRD-700 ($\text{CuK}\alpha$ -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, констант скорости и энергии активации химических реакций осуществлялись с помощью программ, разработанных на основе приложения Microsoft Access 2007. Перед началом экспериментальных работ вычислялись термодинамические вероятности протекания химических реакций комплексной переработки нефелиновых концентратов с использованием данных [15, 16]. Согласно расчетам (табл. 1), реакции протекают в сторону образования конечных продуктов.

На основании экспериментальных данных по убыли массы навесок за определенные промежутки времени при заданных температурах и по результатам химических анализов на элементы в продуктах реакций рассчитывали кинетические составляющие процессов — константы скорости и энергии активации. Степень образования продуктов реакций находилась по формуле $\alpha = m / m_0$ (m — масса образовавшегося продукта в момент времени, m_0 — теоретически возможное его количество).

Расчеты проводились по минимуму погрешностей аппроксимации экспериментальных данных четырьмя пробными функциями — степенной, Авраами, экспоненциальной и Праута–Томпкинса [17]. Коэффициенты пробных функций определяли методом наименьших квадратов с составлением обобщенного уравнения линейной регрессии. Ошибки кинетических параметров не превышали 3%. Результаты расчетов показывают, что реакции спекания и сублимации протекают в диффузионной зоне по экспоненциальному закону при всех температурах.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При смешивании нефелинового концентрата с NH_4HF_2 в стехиометрическом соотношении 1 : 2.45 с повышением температуры начинается процесс спекания с выделением воды и аммиака, который описывается реакциями взаимодействия основных компонентов 1–6 (табл. 1). 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. 2, реакции 1–6); способ ускорения процесса — повышение температуры. При температурах выше температуры плавления NH_4HF_2 (126.8°C) взаимодействие происходит с максимальной скоростью, а при 200°C за 3 ч выделяется более 98% аммиака от теоретически возможного. Газообразный аммиак и пары H_2O образуют аммиачную воду по реакции 16, которая поступает на стадии гидролиза (реакции 11, 12 и 15).

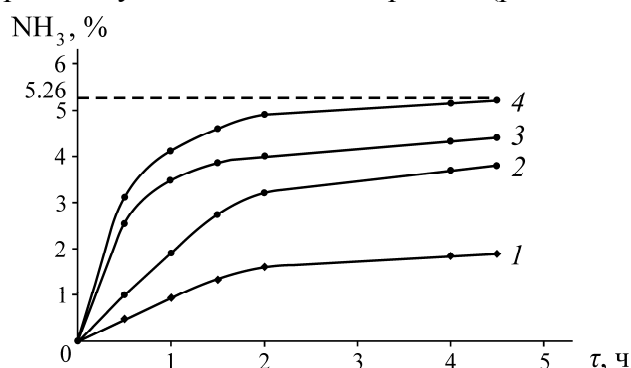


Рис. 1. Зависимость количества аммиака, выделившегося при спекании нефелиновых концентратов с гидрофторидом аммония, от времени процесса τ при различных температурах: 1 — 100; 2 — 150; 3 — 175; 4 — 200°C. Штриховой линией показано теоретически возможное количество аммиака

ТАБЛИЦА 1. Расчетные значения энергии Гиббса ΔG для химических реакций комплексной переработки нефелиновых концентратов, кДж

Реакция	$T, ^\circ\text{C}$	25	100	200	300	400	500	600
1	$\text{SiO}_2 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$							
	ΔG	-34.4	-69.3	-115.9	-162.5	-209.4	-255.6	-348.8
2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$							
	ΔG	-340.4	-339.1	-337.3	-335.5	-333.7	-331.9	-328.3
3	$\text{Na}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$							
	ΔG	-309.7	-331.7	-360.1	-390.5	-419.9	-449.2	-508.0
4	$\text{K}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{KF} + \text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$							
	ΔG	-342.5	-247.4	-336.6	-425.8	-486.4	-486.4	-547.0
5	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{FeF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow + 3\text{NH}_3\uparrow$							
	ΔG	28	-39.8	-130.2	-220.6	-311.0	-401.4	-491.8
6	$\text{CaO} + \text{NH}_4\text{HF}_2 = \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$							
	ΔG	-157.9	-180.2	-208.8	-239.4	-268.0	-298.7	-357.9
7	$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 = \text{AlF}_3 + 3\text{NH}_3\uparrow + 3\text{HF}\uparrow$							
	ΔG	268.4	187.0	78.5	-30.1	-138.6	-247.2	-464.3
8	$(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6 = \text{FeF}_3 + 3\text{NH}_3\uparrow + 3\text{HF}\uparrow$							
	ΔG	461.0	380.3	272.7	165.1	57.5	-50.1	-157.7
9	$\text{AlF}_3 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 3\text{HF}\uparrow$							
	ΔG	17.0	3.0	-16.0	-35.0	-54.0	-72.0	-91.0
10	$\text{FeF}_3 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6 + 3\text{HF}\uparrow$							
	ΔG	-182.0	-196.7	-216.3	-235.9	-255.5	-275.1	-294.7
11	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 4\text{NH}_4\text{OH} = \text{SiO}_2\downarrow + 6\text{NH}_4\text{F} + 2\text{H}_2\text{O}$							
	ΔG	-48.7	-19.1	20.3	59.7	99.2	138.6	217.5
12	$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 3\text{NH}_4\text{OH} = \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 6\text{NH}_4\text{F}$							
	ΔG	-43.0	-71.1	-108.5	-145.9	-183.3	-220.7	-258.1
13	$2(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_3\uparrow + 12\text{HF}\uparrow$							
	ΔG	797.3	608.4	356.5	104.6	-147.3	-399.2	-651.1
14	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$							
	ΔG	-40.0	-13.0	22.1	58.01	94.2	129.3	165.4
15	$2\text{FeCl}_3 + 6\text{NH}_4\text{OH} = \text{Fe}_2\text{O}_3\downarrow + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$							
	ΔG	-520.0	-528.0	-539.0	-551.0	-562.0	-573.0	-585.0
16	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH}$							
	ΔG	-9.6	-3.4	4.9	13.2	21.5	29.8	38.1
17	$\text{NH}_3 + 2\text{HF} = \text{NH}_4\text{HF}_2$							
	ΔG	-93.0	-61.2	-18.8	23.6	66.0	108.4	150.8
18	$2\text{NH}_4\text{F} = \text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{NH}_3\uparrow$							
	ΔG	0.5	-12.0	-28.7	-45.4	-62.1	-78.8	-95.5
19	$\text{NH}_4\text{Cl} = \text{HCl}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$							
	ΔG	93.0	72.1	42.9	15.0	-13.1	-42.2	-70.3

ТАБЛИЦА 2. Значения констант скорости K_c и энергии активации E_a процессов, описываемых реакциями спекания 1–6 и сублимации 7–8

$T_{1-6}, ^\circ\text{C}$	$K_c, \text{мин}^{-1}$	$T_{7-8}, ^\circ\text{C}$	$K_c, \text{мин}^{-1}$
Реакции 1–6		Реакции 7–8	
50	0.001835	350	0.012953
100	0.005657	450	0.022094
150	0.010386	550	0.043721
200	0.021732	—	—
$E_a, \text{кДж/моль}$	30.9	—	12.8

По данным рентгенофазового анализа, полученный порошкообразный спек состоит из смеси гексафторалюмината $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, гексафторосиликата $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и гексафтороферрата $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ аммония, фторидов натрия (NaF), калия (KF) и кальция (CaF_2). Результаты исследований по влиянию фторирующего реагента (20 % от стехиометрии) на выход смеси фторидно-аммониевых солей показали, что оптимальным является расчетное стехиометрическое отношение 1 : 2.45. Если это соотношение меньше, например 1 : 2, то выход целевых продуктов снижается до 70 % по массе; при большем соотношении (1 : 2.7) выход продуктов достигает более 98 % по массе, однако при этом выделяется повышенное количество NH_3 и гидрофторид 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, железа, кальция, калия и натрия. При термической обработке осуществляются реакции 7 и 8, а фториды щелочных металлов и кальция 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 данными [8, 11]. На рис. 2 представлены кинетические кривые, рассчитанные по данным убыли массы нелетучего остатка в восстановительных условиях с получением фторида алюминия и других компонентов при различных температурах и временах выдержки. Процесс характеризуется низкой энергией активации и высокими константами скорости (табл. 2, реакции 7, 8). Видно, что температура 550 $^\circ\text{C}$ является наиболее благоприятной для обескремнивания, и за 40 мин масса нелетучего остатка составляет более 98 % от теоретически возможной.

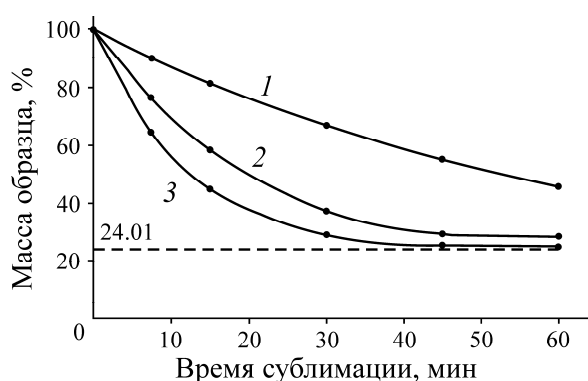


Рис. 2. Кинетические кривые улетучивания гексафторосиликата аммония в восстановительных условиях при различных температурах с получением нелетучего остатка. Температура, $^\circ\text{C}$: 1 — 350; 2 — 450; 3 — 550. Штриховой линией показано теоретически возможное количество нелетучего остатка

Летучий $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ улавливается в первой зоне конденсатора, а пары NH_3 и HF , выделяющиеся в результате разложения фторидно-аммониевых солей, взаимодействуют между собой во второй зоне конденсатора с образованием гидрофторида аммония по реакции 17, 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. % (Al , Fe , Ca , 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. % NH_3) при температуре 20–80°C и pH 8–9 по реакции 11. Образовавшийся гель выпадает в осадок, выдерживается в течение 1 ч и затем посредством фильтрования отделяется от раствора NH_4F , который поступает на дальнейшую переработку (реакция 18) с образованием гидрофторида аммония.

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, наименьший средний размер (17 нм) наночастиц зафиксирован в условиях синтеза при исходной концентрации 3 мас. % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и температуре 80°C; наночастицы увеличиваются до средних 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°C 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°C 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°C степень извлечения аморфного кремнезема составляет 82.35 мас. %, с повышением концентрации до 20 мас. % и аналогичной температуре она уменьшается до 68.53 мас. %.

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. % SiO_2 и обнаружены следы фтора. Извлеченный аморфный кремнезем по техническим характеристикам соответствует высококачественным сортам “белой сажи” и аэросила [18].

Образовавшийся после сублимации нелетучий остаток подвергался выщелачиванию водой с удалением хорошо растворимых фторидов щелочных металлов (NaF и KF). Полученный нерастворимый осадок, состоящий, по данным рентгенофазового анализа, из AlF_3 , FeF_3 и CaF_2 , спекался с NH_4HF_2 при температуре 180°C в течение 3 ч с образованием гексафтороалюмината и гексафтороферрата аммония по реакциям 9, 10; при этом фторид кальция нового соединения не образует. После выщелачивания водой с удалением растворимого $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, образуется концентрат, состоящий из гексафтороферрата аммония и фторида кальция.

Далее в водном растворе (0.5–3 мас. % $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$) гексафтороалюминат аммония взаимодействует с аммиачной водой (25 мас. % NH_3) при температуре 20–80°C до образования осадка гидроксида алюминия при pH 8–9 (реакция 12), который выдерживался при заданной температуре в течение 1 ч. Затем осадок путем фильтрования отделялся от раствора фторида аммония и поступал на стадию регенерации NH_4HF_2 (реакция 18).

В результате протекания процесса (реакция 12) 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 гиббсита.

В разбавленных растворах при концентрации 0.5 мас. % $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ и температуре 80°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°C степень извлечения гидроксида алюминия составляет 91.88 мас. % и уменьшается до 77.62 мас. % с повышением концентрации 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 [17]: $\alpha = \alpha_0 \exp(-E_a / RT)$, 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 подвергнулся кальцинации при температуре $1100-1200^\circ\text{C}$ в течение 20–40 мин с получением кондиционного металлургического глинозема, содержащего, согласно рентгенофазовому анализу, 6–80 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 20–40 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. По данным химического, электронно-микроскопического и спектрального анализов, полученный глинозем содержит 99.8 мас. % Al_2O_3 и следующие примеси мас. %: SiO_2 — 0.02; Fe_2O_3 — 0.03; TiO_2 — следы; CaO , MgO , Na_2O и K_2O не обнаружены, и соответствует маркам ГО и Г1. Из него посредством электролитического восстановления извлекался технический алюминий марок А5–А85.

Полученный после выщелачивания водой нерастворимый осадок, состоящий, по данным рентгенофазового анализа, из $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ и CaF_2 , подвергается пирогидролизу (реакция 13) при 550°C в течение 3.5 ч с образованием оксида железа и фторида кальция. Газообразный аммиак и пары фтористого водорода улавливаются с образованием гидродифторида аммония (реакция 17), который поступает в начало технологического процесса.

Осадок после пирогидролиза, состоящий, по данным рентгенофазового анализа, из Fe_2O_3 и CaF_2 , выщелачивают разбавленной соляной кислотой при температуре $50-60^\circ\text{C}$ и выдержке 3 ч по известной методике [19]. В результате образуется раствор хлорида железа (FeCl_3) по реакции 14, который отделяется путем фильтрования от нерастворимого в соляной кислоте осадка, состоящего из фторида кальция (флюорит).

Хлорид железа подвергается гидролизу в водных растворах под действием аммиачной воды (25 мас. % NH_3) при температурах $20-80^\circ\text{C}$ и pH 7–8 по реакции 15 с образованием красного железистого пигмента (Fe_2O_3), который выпадает в осадок, выдерживается при заданной температуре не менее одного часа и отделяется путем фильтрования от хлорида аммония (NH_4Cl). В выпаривателе-кристаллизаторе из NH_4Cl регенерируются аммиак и соляная кислота (реакция 19), которые поступают на определенные стадии технологического процесса.

Проведен расчет материального баланса и определены расходные коэффициенты для всех химических соединений, участвующих в реакциях комплексной переработки нефелинового концентрата. Материальные потоки показаны на рис. 3, где под формулами химических соединений приведены расходные коэффициенты на 100 кг исходного сырья. На схеме в скобках обозначены химические реакции комплексной переработки нефелинового концентрата, термодинамические расчеты вероятности прохождения которых приведены в табл. 1. Применяемые дополнительные компоненты легко восстанавливаются с отсутствием твердых, жидких и газообразных отходов, что позволяет многократно использовать их в технологическом процессе (реакции 16–19) с замкнутым циклом оборотной воды.

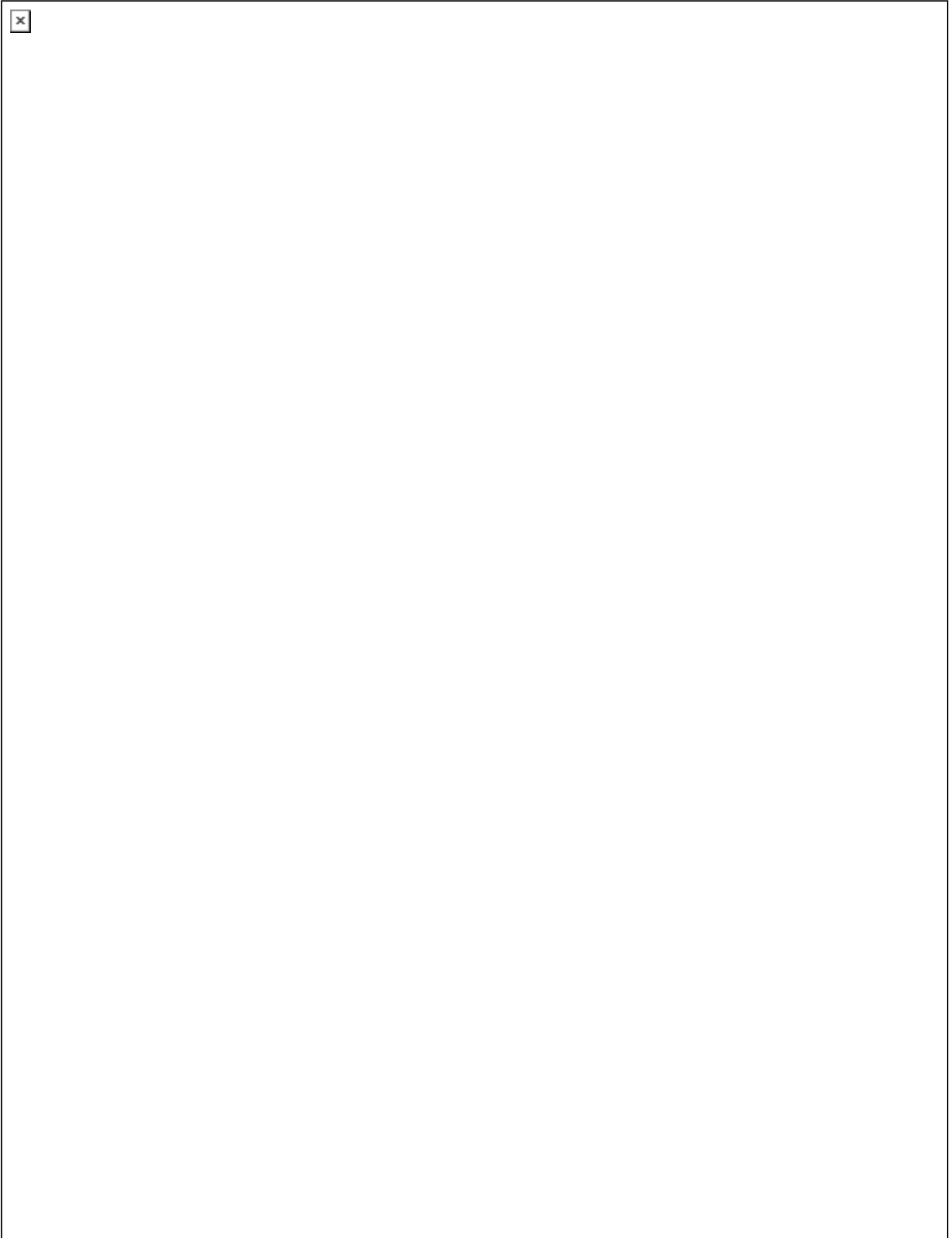


Рис. 3. Технологическая схема материальных потоков при комплексной переработке нефелинового концентрата

Приведенная схема показывает замкнутость материальных потоков, где теоретически можно регенерировать 96,70 % гидродифторида аммония, 97,12 % аммиачной воды и до 100 % соляной кислоты. При комплексной переработке нефелинового концентрата теоретически образуется 43,19 кг аморфного кремнезема, 27,73 кг глинозема, 4,09 кг красного железистого пигмента, 2,95 кг фторида кальция и другие полезные компоненты — гексафторосиликат аммония, фториды натрия и калия, которые используются в различных отраслях промышленности.

В лабораторных условиях при физико-химической переработке нефелинового концентрата степень извлечения аморфного кремнезема составляет 95,5 %, глинозема — 96 %, красного железистого пигмента — 94,8 %, фторида кальция — 95,19 %, степень регенерации гидродифторида аммония, аммиачной воды и соляной кислоты достигает 95 %.

Среднемировая цена (долл./кг) аморфного кремнезема составляет 5,0, глинозема — 0,45, красного железистого пигмента — 3,0, фторида кальция — 3,5; нефелинового концентрата — 0,08, гидродифторида аммония — 2,0, аммиачной воды — 0,1, соляной кислоты — 0,2. При комплексной переработке нефелиновых концентратов фторидно-аммониевая технология по стоимости глинозема может конкурировать с себестоимостью этого продукта, извлекаемого из высококачественных руд способом Байера.

Аморфный кремнезем используется как наполнитель для резины, пластмассы, красок, цветных лаков, лекарственных и косметических веществ, при производстве полупроводникового кремния и других целей. Глинозем широко применяется для производства технического алюминия электролитическим способом, для изготовления специальных видов керамики и электрокерамики. Красный железистый пигмент необходим для получения высококачественных красок, бумаги, резины, пластмасс и других производств. 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 выявлены оптимальные физико-химические условия переработки нефелиновых концентратов под действием фторидно-аммониевых соединений и соляной кислоты. В результате разработана эффективная технология извлечения тонкодисперсных гидроксида алюминия и глинозема, нанодисперсного аморфного кремнезема, микрочастиц фторида кальция и других полезных компонентов, которая позволяет значительно уменьшить материальные и энергетические затраты и обеспечивает более экологически чистое и технологически безопасное получение конечной продукции по сравнению с существующими способами.

Предлагаемую инновационную технологию можно применять для комплексной переработки каолиновых и кианитовых концентратов, анортозитов и техногенных глиноземсодержащих отходов — золы от сжигания углей тепловых электростанций. При промышленном освоении разработанной технологии стоимость выпускаемых инновационных продуктов будет превышать в десятки и сотни раз стоимость исходного глиноземсодержащего сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Войткевич Г. В., Бессонов О. А.** Химическая эволюция Земли. — М.: Недра, 1986. — 212 с.
2. **Сизяков В. М., Шморгуненко Н. С., Смирнов М. Н., Данцит С. Я.** Способы комплексной переработки алюмосиликатных пород для производства глинозема и других продуктов // Нефелиновое сырье. — М.: Наука, 1981. — С. 289–309.

3. **Захаров В. И., Калинин В. Т., Матвеев В. А. Майоров Д. В.** Химико-технологические основы и разработка новых направлений комплексной переработки и использования щелочных алюмосиликатов. — Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1995. — 182 с.
4. **Матвеев В. А.** Переработка нефелинового концентрата фосфорнокислотным методом // Хим. технология. — 2008. — № 7. — С. 297–300.
5. **Матвеев В. А.** О перспективах применения сернокислотно-сульфитного метода для комплексной переработки нефелина // Цв. металлы. — 2008. — № 9. — С. 47–50.
6. **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.
7. **Zhang W., Hu Z., Liu Y., Chen H., Gao S., and Gaschnig R. M.** Total rock dissolution using ammonium bifluoride (NH₄HF₂) in screw-top teflon vials: a new development in open-vessel digestion, *Analytical Chemistry*, 2012, Vol. 84, No. 24. — P. 10686–10693.
8. **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.
9. **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.
10. **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.
11. **Римкевич В. С., Сорокин А. П., Пушкин А. А., Гиренко И. В.** Технология комплексной переработки кальцийсодержащего алюмосиликатного сырья // ФТПРПИ. — 2017. — № 4. — С. 165–174.
12. **Химическая технология неорганических веществ: справочник** / под ред. Т. Г. Ахметова. — М.: Высш. шк., 2002. — 524 с.
13. **Мелентьев Г. Б., Делицын Л. М.** Нефелин — уникальное минералого-химическое сырье XXI века: ресурсно-экологические проблемы и приоритеты их решения // Экология пром. пр-ва. — 2004. — № 2. — С. 51–68.
14. **Черкасов Г. Н., Прусевич А. М., Сухарина А. М.** Небокситовое алюминиевое сырье Сибири. — М.: Недра, 1988. — 167 с.
15. **Краткий справочник физико-химических величин** / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. — Л.: Химия, 1983. — 234 с.
16. **Лидин Р. А., Андреева Л. П., Молочко В. А.** Справочник по неорганической химии. — М.: Химия, 1987. — 320 с.
17. **Стромберг А. Г., Семченко Д. П.** Физическая химия. — М.: Химия, 1999. — 528 с.
18. **Demyanova L. P., Rimkevich V. S., and Buynovskiy A. S.** Elaboration of nanometric amorphous silica from quartz-based minerals using the fluorination method, *J. of Fluorine Chemistry*, 2011, Vol. 132, No. 12. — P. 1067–1071.
19. **Дьяченко А. Н., Крайденко Р. И.** Разделение кремний-железо-медно-никелевого концентрата фтораммониевым методом на индивидуальные оксиды // Изв. ТПУ. — 2007. — Т. 311. — № 3. — С. 38–41.

Поступила в редакцию 2/II 2018