

ГИДРОФТОРИДНАЯ ПЕРЕРАБОТКА КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩЕГО ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА

Медянкина И. С., Пасечник Л. А.

Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Аннотация. Исследован процесс гидрохимического фторирования красного шлама глиноземного производства и хвостов мокрой магнитной сепарации титаномагнетитовых руд раствором гидрофторида аммония. Получены данные об изменении фазового состава сырья, проведены кинетические исследования процесса. Гидрохимическое фторирование техногенного сырья проводят 1–25 % раствором NH_4HF_2 . Затем полученный раствор подвергается аммиачному гидролизу с целью выделения кремнегеля. Определен химический состав, структурно-морфологические характеристики продуктов гидрохимического выщелачивания гидрофторидом аммония – гексафторсиликата аммония и конечного целевого продукта – наноразмерного аморфного кремнезема.

Ключевые слова: гидрофторид аммония, красный шлам, хвосты, фторирование, кремнезем.

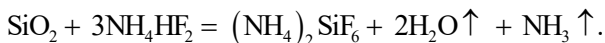
Сложившаяся ситуация с накопленными отходами обогатительных фабрик, глиноземных и медеплавильных заводов, подчеркивает необходимость продолжения исследований их возможного использования для получения альтернативных продуктов, а именно, аморфного кремнезема. Разработка технологии синтеза, например силикатов кальция, пигментов и керамических материалов, на основе выделенного из отходов SiO_2 , позволит не только утилизировать отвалы обогатительных фабрик, но и решить вопрос вовлечения новых видов сырья в синтез востребованных соединений. Известно, что гидрофторид аммония NH_4HF_2 является перспективным реагентом для переработки полезных ископаемых, способствует активному вскрытию минерального сырья с получением высококачественных конечных продуктов. Основным преимуществом фторидного метода является экзотермический характер химических реакций и высокая степень разделения и выделения кремния из исходного сырья [1–4].

Изучение возможности применения водного раствора NH_4HF_2 для переработки хвостов мокрой магнитной сепарации (ХММС) Качканарского ГОК и высококремнистого красного шлама (КШ) гидрохимической ветви завода «Три ущелья» КНР (Henan Province, Mianchi Mine China, Jumbo Metals Limited) является целью нашей работы.

Одна из поставленных задач – это подбор и оптимизация параметров (температура, концентрация, время процесса) исходных и конечных фторидных растворов для создания условий синтеза диоксида кремния, обладающего максимальными показателями удельной поверхности и размера

частиц. Интерес к получению различных форм SiO_2 не угасает, что доказывает актуальность создания новых процессов переработки кремнийсодержащего сырья с целью получения чистой силикатной продукции.

Гидрохимический процесс для кремнийсодержащего сырья проводится в растворе NH_4HF_2 различной концентрации (1–25 масс. %) при температуре до $100\text{ }^\circ\text{C}$ по реакции:



В таких условиях создается среда, способствующая гетерогенным процессам образования аммонийных солей гексафторометаллатов. Кислородсодержащие соединения при взаимодействии с NH_4HF_2 образуют удобные для переработки фторометаллаты аммония, физико-химические свойства которых обеспечивают растворимость продуктов и возможность их селективного разделения. Оценка кинетических параметров процесса гидрохимического извлечения кремния из ХММС проводилась при температурах $40\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$. Уравнения Грея–Веддингтона и уравнения Аррениуса применялись для математической обработки. Процесс характеризуется не высокими константами скорости ($K = 4,69\text{--}1,09 \cdot 10^{-5}\text{ c}^{-1}$), высоким значением энергии активации ($E_a = 161,9\text{ кДж/моль}$) и протекает в кинетической области.

Выявлено, что оптимальная температура осаждения SiO_2 составляет $50\text{ }^\circ\text{C}$. В кремний-фторидных растворах с концентрацией более 12 г/л Si при pH 1–2 происходит кристаллизация фтороаммонийного комплекса вследствие снижения его растворимости. Снижение pH раствора до 8–9 и содержания в нем кремния менее 5 г/л наиболее благоприятно для формирования геля кремниевой кислоты. Показано, что в результате фторирования избытком реагента (25 масс. % NH_4HF_2) в раствор может переходить не только $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, но и до 2 г/л Fe в виде фторидного комплекса, что в результате влияет на чистоту конечного продукта. Установлено, что ступенчатая нейтрализация водного раствора гексафторсиликата аммония аммиаком позволяет отделить Fe при pH 5–6, для того чтобы чистота аморфного кремнезема составляла не менее 98–99 %. $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, который также возможно получать, является антисептическим и интоксизирующим средством. Подобранные нами условия позволяют получить высокочистый SiO_2 (рис. 1) с развитой поверхностью, низкой плотностью, с узким диапазоном распределения частиц по размерам ($170\text{--}180\text{ нм}$).

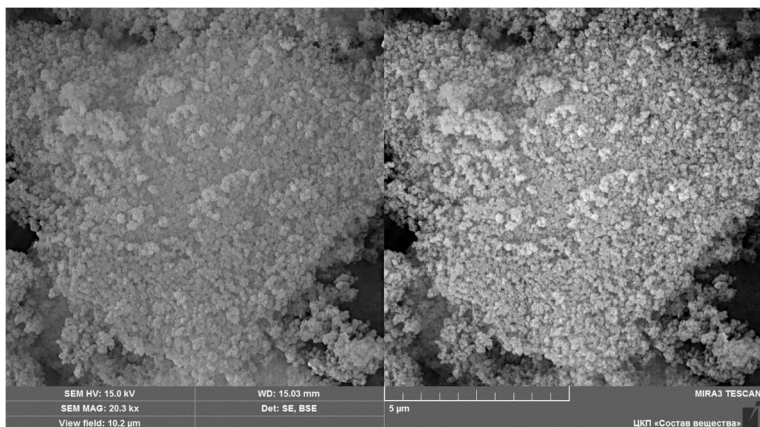


Рис. 1. СЭМ изображение аморфного SiO₂

Схема, представленная на рис. 2 может быть дополнена извлечением редких элементов. Фторидные соли кальция и алюминия необходимы для производства электролитического алюминия.

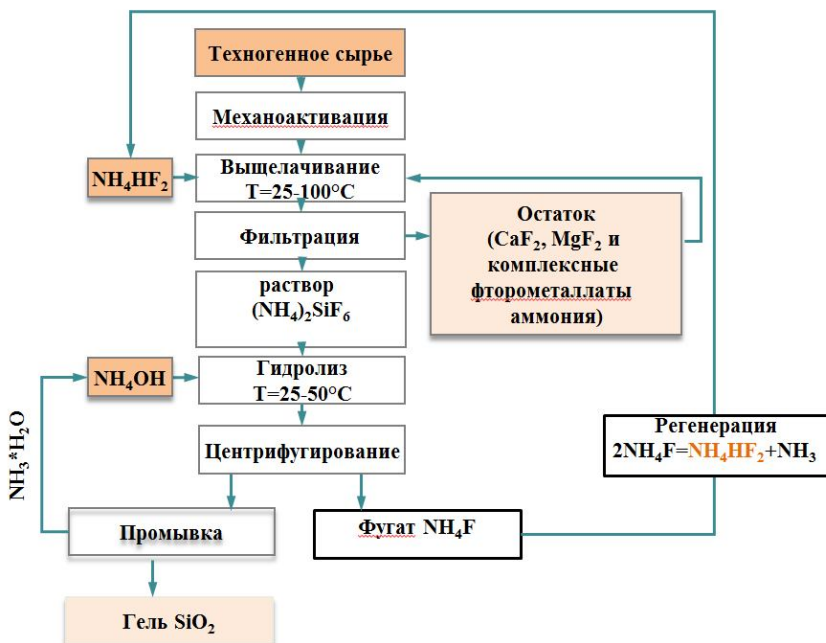


Рис. 2. Технологическая схема получения аморфного SiO₂

Анализ проведенных опытов с избытком и недостатком реагента позволил обозначить оптимальное соотношение больше которого фторирование нецелесообразно 1:3,5 (стехиометрическое) для КШ и 1:3 у ХММС. Для получения аморфного кремнезема высокой чистоты с содержанием основного вещества не менее 99 % необходимо использовать раствор с концентрацией $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ не менее 8–10 масс. % (80–100 г/л). Использование растворов с более низкой концентрацией нецелесообразно, т. к. гель практически не выпадает, а время процесса его образования увеличивается. Оптимальный температурный интервал 80–90 °С, повышение температуры ведет к интенсивному испарению раствора. Образование комплекса ГФСА происходит во времени и, поскольку это гетерогенный процесс, реакция характеризуется длительным индукционным периодом, если идет при комнатной температуре. Выдержка в заданном интервале температур более 3 часов не способствует увеличению степени извлечения SiO_2 .

В результате гидрохимического процесса с использованием NH_4HF_2 выделяются пары NH_3 , которые можно улавливать для последующей регенерации. Также оборотный раствор после отделения кремнезема, содержащий NH_4F , можно подвергать слабому кипячению для кристаллизации гидродифторида аммония, который можно использовать повторно.

В заключение хотелось бы отметить, что вовлечение в переработку отходов решает сырьевую проблему современного индустриального общества. Несмотря на еще пока недостаточное количество ресурсов, производство должно основываться на новых подходах и идти по пути комплексности внедряемых технических решений.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами научно-исследовательских работ ИХТТ УрО РАН.

Библиографический список

1. Fluorination of sulphide minerals with ammonium bifluoride / N. M. Laptash, S. A. Polyshchuk, T. A. Kalacheva [etc.] // Journal of Fluorine Chemistry. – V. 58. – I. 2–3. – 1992. – P. 330.

2. Римкевич В. С. Изучение процессов фторидной переработки небокситовых руд / В. С. Римкевич // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82. – №. 1. – С. 8–13.

3. Рациональная переработка кварцсодержащего сырья фторидным способом / Л. П. Демьянова, А. С. Буйновский, В. С. Римкевич, Ю. Н. [и др.] // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 77–78.

4. Мельниченко Е. И. Фторидная переработка редкометалльных руд Дальнего Востока / Е. И. Мельниченко. – Владивосток : Дальнаука, 2002. – 268 с. – ISBN 5-8044-0154-8.