

ФТОРОАММОНИЙНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Пихотенко А. П. (МЦ-10), Мезенцева Е. В. (аспирант)*
Запорожская государственная инженерная академия

В последнее время принимает все большее развитие переработка минерального сырья фторидными методами. Ещё недавно фториды использовались в основном в атомной промышленности в производстве гексафторида урана, в настоящее время крупнейшей областью использования фторидных технологий является производство фторполимеров. Широкое внедрение фторидных технологий в промышленность возможно только с развитием концепции замкнутого фторидного цикла, где фториды будут являться реагентом, в среде которых проходит химический процесс, но расход их будет исключён. В основе фтороаммонийного цикла лежит возможность регенерации фторирующего агента. Использование фторидов аммония позволит вовлечь в химический передел сложновскрываемые, спекшиеся силикатные породы и шлаки многих производств. Возможность полной регенерации фторидов аммония, предопределяет высокие экономические показатели технологии. Развитие процессов фторирования идет по пути совершенствования реакций с участием фтора, фтористого водорода и фтористоводородной кислоты, применения разнообразных методов физической активации реакций фтора и газообразных фторидов.

В работе рассматривается применение гидрофторида аммония (NH_4HF_2) в качестве фторирующего реагента. Гидрофторид аммония отличается тем, что в обычных условиях представляет собой твердое вещество, плавящееся при низкой температуре и обладающее довольно высокой реакционной способностью, которая может превосходить свойственную безводному фтористому водороду и фтористоводородной кислоте. Применяемый фторирующий реагент и побочные продукты реакций легко восстанавливаются с отсутствием твердых, жидких и газообразных отходов, что позволяет многократно использовать их в технологических процессах с полной гарантией экологической безопасности окружающей среды. Эксперименты по проверке фторидной технологии переработки алюмосиликатов проводили на примере каолина Положского месторождения Запорожской области. Исследован каолин состава (%): SiO_2 – 44,74; TiO_2 – 0,83; Al_2O_3 – 37,4; Fe_2O_3 – 1,06; MgO – 0,47; CaO 1,28; K_2O – 0,37; ППП – 14,05. Спекание осуществлялось при 170...220 °С. Пиролиз с получением глинозема производился в температурном интервале 350...700 °С, сублимация с "сухим" разделением соединений алюминия и кремния - при 350...400 °С. Получение аморфного кремнезема проводился путем гидролиза гексафторси-

* Руководители – д.т.н., профессор, академик АИН Украины, зав. каф. металлургии цветных металлов Червонный И. Ф., к.т.н., профессор, зав. НИСа ЗГИА Насекан Ю. П.

ликата аммония в водно-щелочном растворе при 30...90 °С при pH 8...9. Прокаливание аморфного кремнезема и кальцинация глинозема выполнялись в муфельных электропечах при 700...1100 °С. Из глинозема методом электролитического восстановления можно получать первичный алюминий, а из кремнезема - поликристаллический кремний.

Степень превращения каолина по объему выделившегося аммиака и по массе полученного спека соответственно равна 95,59 и 95,88 %. Это свидетельствует о высокой степени превращения каолина по фторидной технологии, однако спекание проводилось без перемешивания смеси, что возможно снизило результаты. Сквозная степень извлечения SiO_2 из каолина в наших экспериментах составила от 84,8 до 94,8 %. Потери SiO_2 связаны с потерями во время спекания, полнотой сублимации и полнотой отмывки $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Получаемый продукт обладает высокой степенью чистоты (98,23 %) согласно протокола анализа № 130 от 07.06.2010 проведенного аналитической лабораторией Государственного научно-исследовательского и проектного института титана. Степень извлечения Al_2O_3 из каолина составила 84,8 %.

По итогам проведенных экспериментов было разработано аппаратное оформление основных стадий технологической схемы получения диоксида кремния и оксида алюминия из каолина Положского месторождения.

В технологический процесс включены следующие операции: обескремнивание, спекание, утилизация гексафторосиликата аммония методом десублимации, а так же регенерация фторирующего агента - бифторида аммония. Основными достоинствами данной схемы являются:

- в процессе обескремнивания каолина выделяется гексафторосиликат аммония, который также является товарным продуктом.

- также аммиачным гидролизом каолина можно получить $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ из которого выделяют особо чистый оксид кремния сорта «белая сажа», широко используемый в различных областях промышленности и микроэлектроники.

экологичность производства: в процессе переработки каолина по данной схеме удается избежать образования ядовитого газа SiF_4 , который требует специальных условий переработки;

- возможность регенерации фторирующего агента, что существенно снижает затраты производства;

Предлагаемая высокоэффективная технология получения диоксида кремния и оксида алюминия позволит получать готовые продукты - с содержанием в них не менее 95 % масс полезного компонента, с достаточно низкой себестоимостью. При комплексной переработке каолинов предложенная технология фторидной металлургии может конкурировать с широко применяемым процессом получения глинозема из бокситовых руд способом Байера. Новый метод также подходит для извлечения глинозема из низкокачественных высококремнистых бокситов и алюмосиликатных пород (анортозитов, нефелиновых сиенитов, сынныритов и др.).