

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СИЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛОВ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ С ГИДРОДИФТОРИДОМ АММОНИЯ

Д. П. Нестеров, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Мурманская обл., г. Апатиты

Ключевые слова: фторирование, гидродифторид аммония, силикатные минералы, фтораммониевые соли

Key words: fluoridation, ammonium hydrodifluoride, silicate minerals, ammonium fluoride salts

Введение

Фторидная металлургия отличается высокой эффективностью, расширяет возможности комплексного использования сырья с получением целевых продуктов высокой чистоты, способствует более активному развитию замкнутых схем переработки минерального сырья и рекуперации отходов [1]. К этому направлению относятся химико-металлургические технологии, основанные на применении в качестве реагентов фтора, безводного HF, фтористоводородной кислоты. Одним из перспективных фторирующих реагентов является гидродифторид аммония (NH_4HF_2) [2–5]. Многочисленные исследования [1–3, 6–9] и др. показывают, что использование фторидной металлургии создает предпосылки для успешного развития замкнутой технологии переработки минерального сырья и перехода к кондиционированию отходов или их компонентов в целевые продукты. Для практических разработок гидрофторидных методов переработки различных руд и концентратов требуется более детальное изучение механизмов и кинетики взаимодействия как рудных, так и породообразующих минералов. В данной работе рассмотрены особенности фторирования силикатных минералов различной структуры в присутствии NH_4HF_2 .

Объекты и методы исследований

С целью исследования особенностей морфогенеза при фторировании поверхности частиц силикатных порошковых материалов различного генезиса были использованы информативные возможности микрографического мониторинга с помощью микроскопа SEM LEO-420.

Для изучения процессов фторирования применяли методы рентгенофазового (РФА), дифференциально-термического (ДТА), термогравиметрического (ТГА), химического анализа и ИК-спектроскопии. ДТА и ТГА выполнены на дериватографе Q-1500D (Венгрия) в статической воздушной атмосфере в платиновых тиглях. Использовали динамический и квазиизотермический режимы. РФА продуктов реакции проводили на дифрактометре ДРОН-2 (излучение $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$). ИК-спектроскопические исследования выполнены на приборе UR-20.

В ходе исследований сравнивали особенности морфогенеза частиц силикатов различных структурных типов. Были выбраны мономинеральные фракции нефелина, форстерита, антигорита, эгирина и титанита крупностью 0,05–0,1 мм. Измельчение производили в шаровой мельнице и дисковом истирателе в течение 30 мин. Удельная поверхность порошковых материалов, определенная по методу BET (анализатор Flow Sorb 2300 II), составила: нефелина – 0,21 м²/г, форстерита – 0,07 м²/г, антигорита – 0,83 м²/г, эгирина – 0,50 м²/г, титанита – 0,53 м²/г.

Активным фторирующим реагентом служил дважды перекристаллизованный гидродифторид аммония NH_4HF_2 марки ч.д.а.

Результаты и их обсуждение

Ранее исследование фторирования силикатных минералов, в частности, входящих в состав медно-никелевых руд, проводили на образцах слоистого силиката – антигорита $\text{Mg}_6(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ и островного силиката – форстерита Mg_2SiO_4 . Установлено, что взаимодействие начинается в сухой шихте при комнатной температуре за счет высокой реакционной способности мелкодисперсных частиц силикатов и протекает с образованием аммонийных фторокомплексов магния и кремния [4, 5].

Микрофотомониторинговые исследования позволили выявить различия в степени развития поверхности исходных частиц (рис. 1).

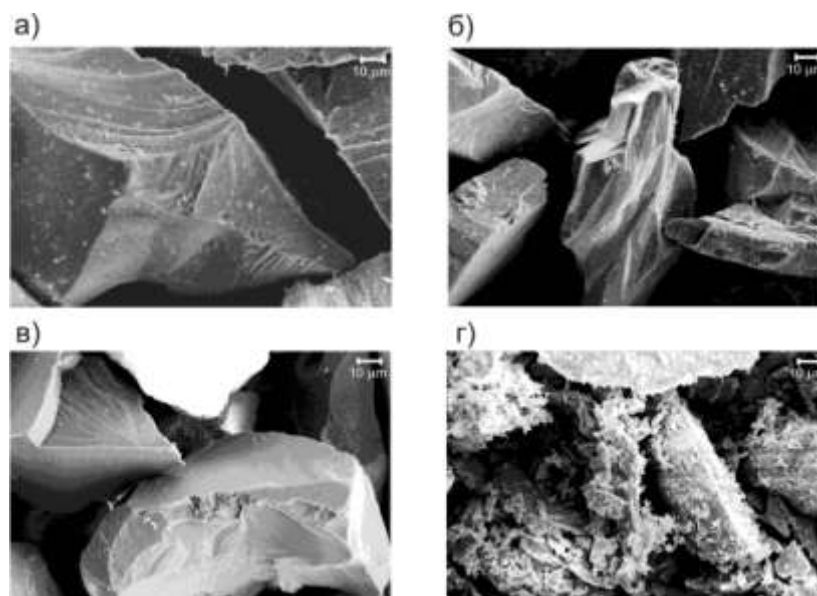


Рис. 1. Микрофотографии частиц минералов:
а – нефелин; б – эгирин; в – форстерит; г – антигорит

Скорость фторирования резко возрастает при температуре, превышающей температуру плавления NH_4HF_2 . Изучение кинетики процесса показало, что минералы фторируются в течение 1 ч при 170 °С (рис. 2, а, б). Следовательно, процесс обескремнивания концентратов можно проводить при малых расходах фторирующего реагента и низких температурах без выделения в газовую фазу HF с использованием отработанных методик регенерации NH_4HF_2 [2, 3].

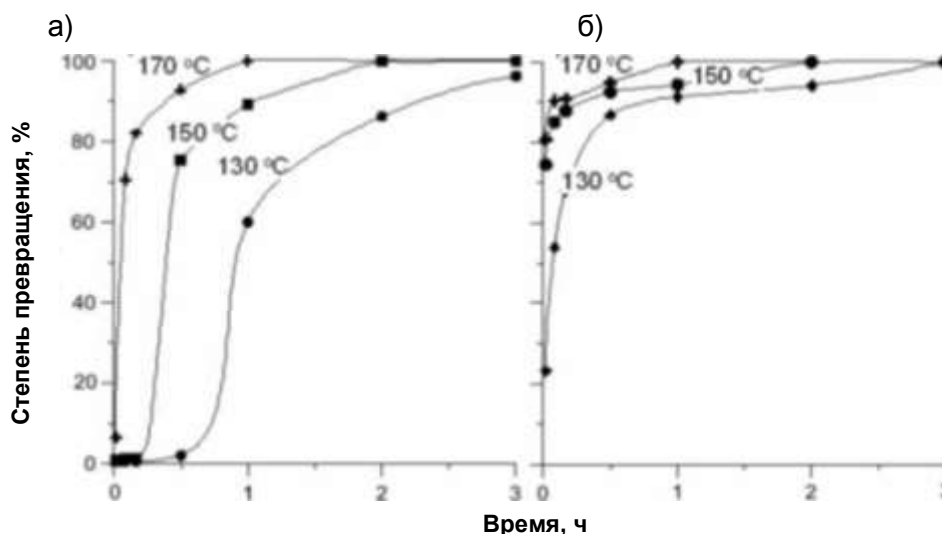
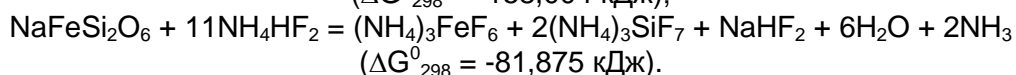
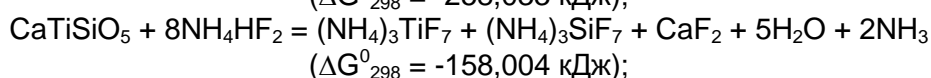
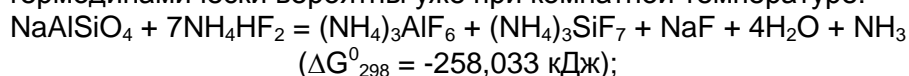


Рис. 2. Кинетика фторирования минералов:
а – форстерит; б – антигорит

Нами продолжено исследование реакций фторирования нефелина (каркасный силикат), титанита (островной силикат) и эгирина (цепочечный силикат). Проведенные в первом приближении расчеты изменения энергии Гиббса свидетельствуют о том, что предположительные начальные стадии взаимодействия нефелина, титанита и эгирина с гидроdifторидом аммония термодинамически вероятны уже при комнатной температуре:



Представляло интерес исследовать влияние способа измельчения и формы образовавшихся частиц нефелина на их реакционную способность. Исходный минерал измельчали в шаровой мельнице и дисковом истирателе до крупности 0,05–0,1 мм. Следует отметить, что при измельчении в дисковом истирателе преобладает своеобразное «травмирование» поверхности. В этом случае можно ожидать увеличения реакционной способности частиц нефелина в силу более глубокого изменения кристаллической решетки поверхностного слоя. Для подтверждения данного предположения смеси $\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{HF}_2$ в мольном соотношении 1:0,5 при комнатной температуре и при 150 °С исследовали с помощью микроскопа SEM LEO-420. Недостаток гидродифторида аммония по отношению к стехиометрии позволил более детально изучить изменения морфологии поверхности минерала и продуктов реакции. Измельчение смеси нефелина с гидродифторидом аммония приводит к заметному взаимодействию компонентов, фиксируется образование продуктов реакции (рис. 3, а, б). Взаимодействие значительно интенсифицируется при нагревании после плавления гидродифторида аммония (рис. 3, в, г). Зерна нефелина покрыты продуктами реакции, наблюдается растрескивание новообразованных фаз на поверхности зерен. На основании результатов исследований предложены уравнения реакций, описывающие стадии фторирования нефелина и последующего разложения промежуточных продуктов:

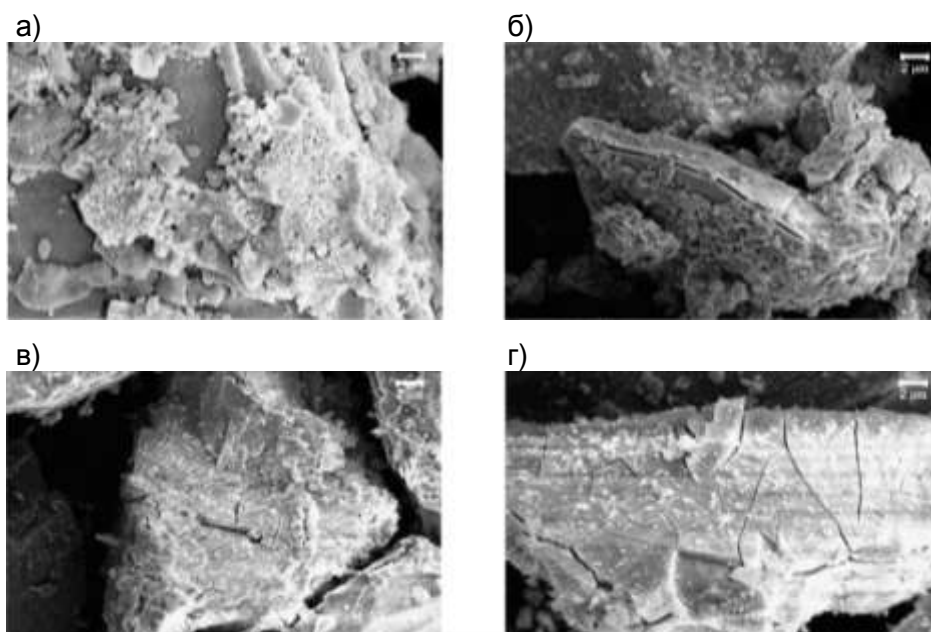
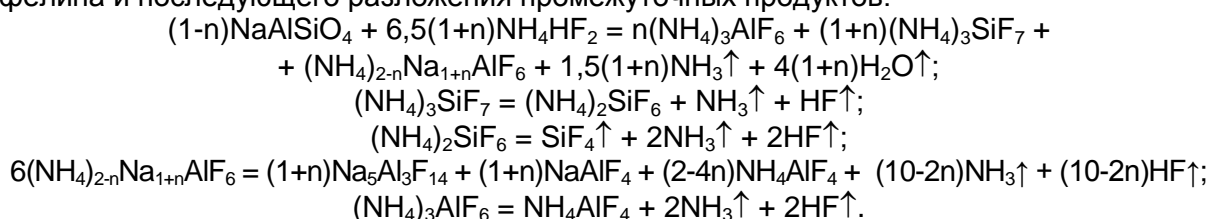


Рис. 3. Изменение морфологии частиц нефелина при взаимодействии с NH_4HF_2 в соотношении 1:0,5 при комнатной температуре (а, б) и при 150 °С (в, г): а, в – измельчение в дисковом истирателе; б, г – измельчение в шаровой мельнице

В представленной схеме можно предположить нестехиометричность соединения $(\text{NH}_4)_2\text{NaAlF}_6$ с некоторым избытком натрия по отношению к алюминию. Для уточнения механизма первой стадии фторирования проведен РФА смесей $\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{HF}_2$ в мольном соотношении 1:0,5, полученных растиранием компонентов в дисковом истирателе при комнатной температуре и после изотермической выдержки при 150 °С. Дифрактограмма смеси после изотермической выдержки при 150 °С показала, что кроме рефлексов нефелина фиксируется изоструктурная фаза $(\text{NH}_4)_2\text{NaAlF}_6$ (рис. 4). По всей вероятности, фторирование нефелина начинается с преимущественного разрушения алюмоокислородных тетраэдров, при этом находящийся в пустотах структуры натрия входит в образующийся гексафтороалюминат.

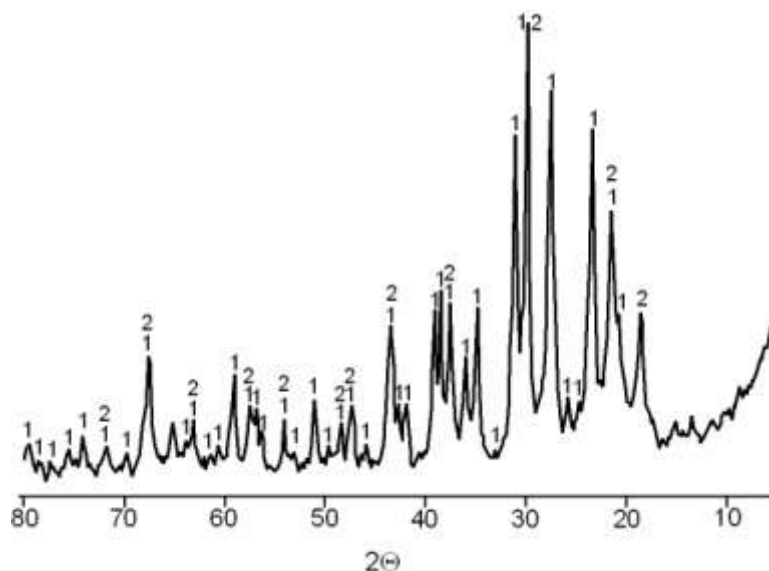
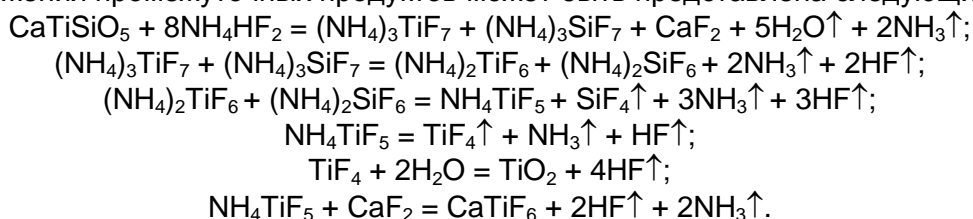
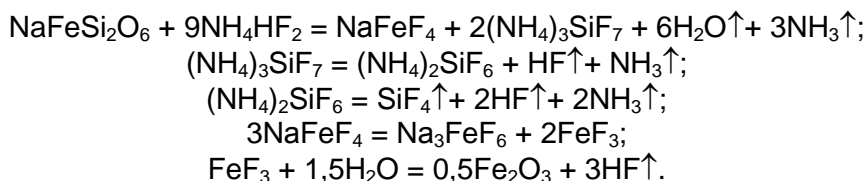


Рис. 4. Диффрактограмма смеси нефелин: $\text{NH}_4\text{HF}_2 = 1:0,5:$
1 – нефелин; 2 – изоструктурная фаза $(\text{NH}_4)_2\text{NaAlF}_6$

Процесс фторирования титанита и состав промежуточных продуктов изучали с использованием ДТА, ТГА, РФА и ИК-спектроскопии. Схема фторирования минерала и последующего разложения промежуточных продуктов может быть представлена следующим образом:



Взаимодействие эгирина в смеси начинается при температуре выше 40°C . Повышение температуры приводит к образованию промежуточных фтороаммонийных комплексов; при достижении температуры 216°C в смеси присутствуют гепта- и гексафтороаммонийные комплексы кремния и соединение состава NaFeF_4 . Образование данного соединения обусловлено, вероятно, неполным разрушением кристаллической решетки эгирина в процессе фторирования:



Кинетику фторирования нефелина, эгирина и титанита изучали в температурном интервале $130\text{--}170^\circ\text{C}$ (рис. 5). Для нефелина проводили обработку кинетических данных по параболическому уравнению сжимающейся сферы $[1 - (1 - \alpha)^{2/3}]^2 = k\tau$, используемому в кинетике при описании топохимических реакций, протекающих одновременно по всей поверхности. По тангенсу угла наклона были найдены значения кажущихся констант скорости фторирования нефелина. Расчет кажущейся энергии активации ($E_{\text{акт}}^*$) выполняли по уравнению Аррениуса. Значение $E_{\text{акт}}^* = 35,9$ кДж/моль свидетельствует о том, что процесс протекает в ионно-диффузионной области. Увеличение степени растрескивания поверхности минерала, а также наличие дефектов в кристаллической решетке способствуют возрастанию скорости процесса.

В отличие от нефелина как для эгирина, так и для титанита характерно изменение вида кинетических кривых с повышением температуры. При 130 и 150°C для этих минералов фиксируются выраженные индукционные периоды, кинетические кривые имеют S-образную форму (рис. 5, б, в), причем в случае титанита при температуре 130°C за 3 ч процесс не выходит в режим усредненного фронта. При повышении температуры до 170°C кинетическая кривая для эгирина (рис. 5, б) качественно схожа с зависимостью для нефелина (рис. 5, а).

Фторирование титанита в этих условиях еще характеризуется наличием незначительного индукционного периода (рис. 5, в), однако полное вскрытие минерала осуществляется быстрее, чем нефелина и эгирина – в течение 2 ч.

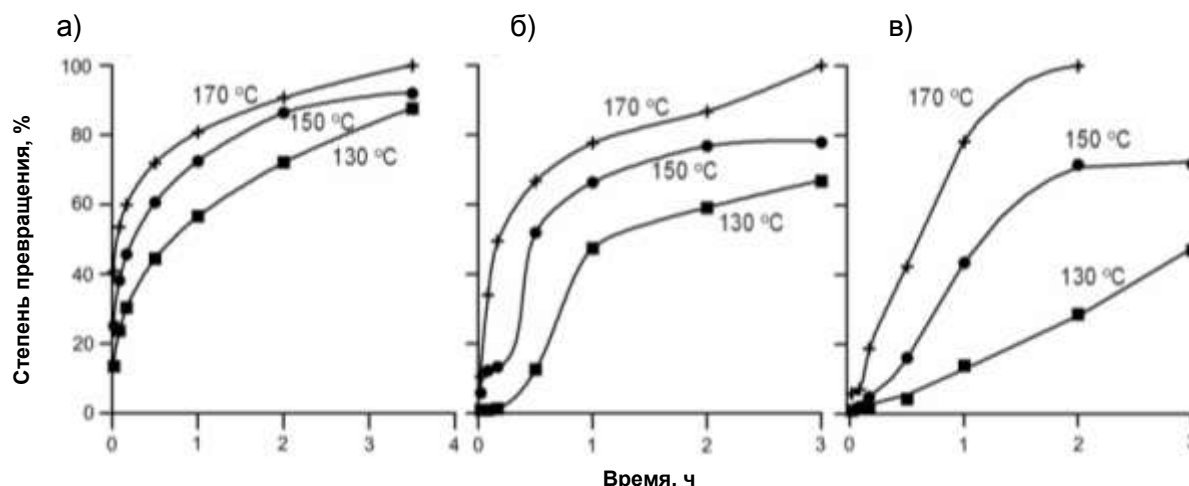


Рис. 5. Кинетика фторирования минералов:
а – нефелин; б – эгирин; в – титанит

Выводы

Изучены механизм и кинетика взаимодействия силикатов различной структуры с NH_4HF_2 .

Схемы фторирования силикатов магния (форстерита и антигорита) идентичны, различия в кинетике проявляются при 130 и 150 °С, а при повышении температуры до 170 °С оба минерала фторируются полностью в течение 1 ч.

В процессе взаимодействия нефелина и NH_4HF_2 вначале происходит разрушение алюмоокислородных тетраэдров, при этом находящийся в пустотах структуры натрия входит в образующийся гексафтороалюминат $(\text{NH}_4)_{2-n}\text{Na}_{1+n}\text{AlF}_6$. Диагностированы промежуточные продукты реакции, установлены температуры их образования и термического разложения. Кинетические исследования фторирования нефелина показали, что в диапазоне температур 130–170 °С превращения осуществляются в режиме усредненного фронта. Процесс протекает в ионно-диффузионной области.

На первой стадии фторирования титанита образуются аммонийные фторокомплексы титана и кремния. Повышение температуры приводит к их разложению. Впоследствии в результате пирогидролиза TiF_4 переходит в оксид TiO_2 (две модификации – рутил и анатаз). В результате обменного взаимодействия фторида кальция с пентафторотитанатом аммония образуется двойной фторид CaTiF_6 .

При взаимодействии эгирина с NH_4HF_2 уже на первой стадии реакции кроме гептафторосиликата аммония зафиксировано образование двойной соли NaFeF_4 , что является лимитирующим фактором процесса. При повышении температуры NaFeF_4 разлагается на Na_3FeF_6 и FeF_3 ; последний в результате пирогидролиза окисляется с образованием гематита.

Для эгирина и титанита в температурном интервале 130–170 °С характерно изменение вида кинетических кривых.

ЛИТЕРАТУРА

1. Переработка алюмосиликатных руд фторидным методом / А. Н. Дьяченко, А. А. Андреев, А. С. Буйновский [и др.] // Новые огнеупоры. – 2006. – № 5. – С. 8–11.
2. Мельниченко Е. И. Фторидная переработка редкометалльных руд Дальнего Востока. – Владивосток: Дальнаука, 2002. – 268 с.
3. Процессы обескремнивания при переработке и обогащении минерального сырья гидрофторидом аммония / Е. И. Мельниченко, Д. Г. Эпов, Г. Ф. Крысенко [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т. 49, № 8. – С. 1248–1251.
4. Нестеров Д. П. Закономерности поведения минералов в реакциях фторирования // Минералогия техногенеза-2006. – Миасс: ИМин УрО РАН, 2006. – С. 348–355.

5. Нестеров Д. П., Макаров Д. В., Калинин В. Т. Взаимодействие оксида и силикатов магния с гидродифторидом аммония // Журнал неорганической химии. – 2006. – Т. 51, № 5. – С. 780–784.
6. Пат. 2171226 Российская Федерация, МПК C01F7/44. Способ получения глинозема / Моисеенко В. Г., Римкевич В. С. – № 99127179/12; заявл. 28.12.99; опубл. 27.07.01, Бюл. № 21.
7. Пат. 2048559 Российская Федерация, МПК C22B34/14. Способ переработки циркониевого концентрата / Мельниченко Е. И., Эпов Д. Г., Гордиенко П. С. [и др.]. – № 93029836/02; заявл. 15.06.93; опубл. 20.11.95, Бюл. № 32.
8. Пат. 2264478 Российская Федерация, МПК C22B34/12. Способ переработки титанкремнийсодержащих концентратов / Федун М. П., Баканов В. К., Пастихин В. В. [и др.]. – № 2004115725/02; заявл. 26.05.04; опубл. 20.11.05, Бюл. № 32.
9. Раков Э. Г. Фториды аммония. – М.: ВИНТИ, 1988. – 156 с.

REFERENCES

1. D'yachenko A. N., Andreev A. A., Buynovskiy A. S., et al. Processing of aluminosilicate ores by the fluoride method. *Novye ognepury*, 2006, no. 5, pp. 8–11 (in Russian).
2. Mel'nichenko E. I. *Ftoridnaya pererabotka redkometall'nykh rud Dal'nego Vostoka* [Fluoride processing of rare metal ores of the Far East]. Vladivostok: Dal'nauka, 2002, 268 p (in Russian).
3. Mel'nichenko E. I., Eпов D. G., Krysenko G. F., et al. Desilication processes in processing and concentrating of mineral raw materials by ammonium hydrofluoride. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 1996, vol. 49, no. 8, pp. 1248–1251 (in Russian).
4. Nesterov D. P. Regularities of minerals behavior in fluorination reactions. *Mineralogiya tekhnogeneza-2006*. Miass: IMin Uro RAN, 2006, pp. 348–355 (in Russian).
5. Nesterov D. P., Makarov D. V., Kalinnikov V. T. Interaction of magnesium oxide and silicates with ammonium hydrodifluoride. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, 2006, vol. 51, no. 5, pp. 780–784 (in Russian).
6. Patent RF 2171226. *Sposob polucheniya glinozema* [Method for alumina production]. Moiseenko V. G., Rimkevich V. S. Declared 28.12.99. Published 27.07.01. Bulletin no. 21 (in Russian).
7. Patent RF 2048559. *Sposob pererabotki tsirkonievogo kontsentrata* [Method for zirconium concentrate processing]. Mel'nichenko E. I., Eпов D. G., Gordienko P. S., et al. Declared 15.06.93. Published 20.11.95. Bulletin no. 32 (in Russian).
8. Patent RF 2264478. *Sposob pererabotki titankremniysoderzhashchikh kontsentratoov* [Method for titanium-siliconcontaining concentrates processing]. Fedun M. P., Bakanov V. K., Pastikhin V. V., et al. Declared 26.05.04. Published 20.11.05. Bulletin no. 32 (in Russian).
9. Rakov E. G. *Ftoridy ammoniya* [Ammonium fluorides]. Moscow: VINITI, 1988, 156 p (in Russian).

ЗАВИСИМОСТЬ РЕАКЦИОННОЙ И ВСПЕНИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ КОМПОЗИЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОРООБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЯЧЕИСТОГО ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО СТРОИТЕЛЬНОГО СТЕКЛОМАТЕРИАЛА ОТ ИХ СООТНОШЕНИЯ И СВОЙСТВ

В. А. Смолий, А. С. Косарев, Е. А. Яценко, Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М. И. Платова, Ростовская обл., г. Новочеркасск

Ключевые слова: ресурсосбережение, ячеистый теплоизоляционный строительный стекломатериал, органические и неорганические порообразователи, реакционная и вспенивающая способность

Key words: resource-saving, cellular heat-insulating construction glass material, organic and inorganic porous steam generators, reaction and foaming ability

В настоящее время известно более 300 технологий утилизации и переработки золошлаковых отходов ТЭС, разработаны некоторые теоретические и практические основы извлечения полезных элементов из золошлаковых отходов и широкого применения золы ТЭС в строительной индустрии – для производства искусственного пористого заполнителя, глинозольного керамзита, зольного гравия. Появилась возможность использовать практически