

Канд. техн. наук **А. Н. Дьяченко**, **А. А. Андреев**,
д-р техн. наук **А. С. Буйновский**, **Р. И. Крайденко**
Томский политехнический университет

УДК 622.374:666.762.14

ПЕРЕРАБОТКА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД ФТОРИДНЫМ МЕТОДОМ

Приведены результаты исследования нового способа получения муллитовых огнеупоров из алюмосиликатных топазовых руд. Способ заключается в обработке руды фторидом аммония с удалением избыточного диоксида кремния в виде газообразного гексафторосиликата аммония. После обескремнивания шихту спекали и получали легковесный муллитовый огнеупор с волокнистой структурой.

Муллит, состоящий из 72 % Al_2O_3 и 28 % SiO_2 , находит все более широкое применение в технологии высокотемпературных процессов; керамика из муллита обладает малой теплопроводностью, высокой прочностью и используется в качестве теплоизоляционных и футеровочных материалов. Несмотря на хорошие теплофизические свойства муллита и наличие больших запасов исходного минерального сырья, в нашей стране производство муллита находится на стадии становления. Потребности отечественного рынка в муллите в основном удовлетворяются импортом готовых муллитовых огнеупоров из-за рубежа [1, 2].

Необходимо отметить, что огнеупорные материалы на основе муллита производятся на некоторых отечественных предприятиях. Следует выделить муллитовые материалы, разработанные в ЗАО «Огнеупоры» и ОАО «Семилукский огнеупорный завод», однако они содержат менее 62 % Al_2O_3 и их огнеупорность намного ниже, чем у чистого муллитовых.

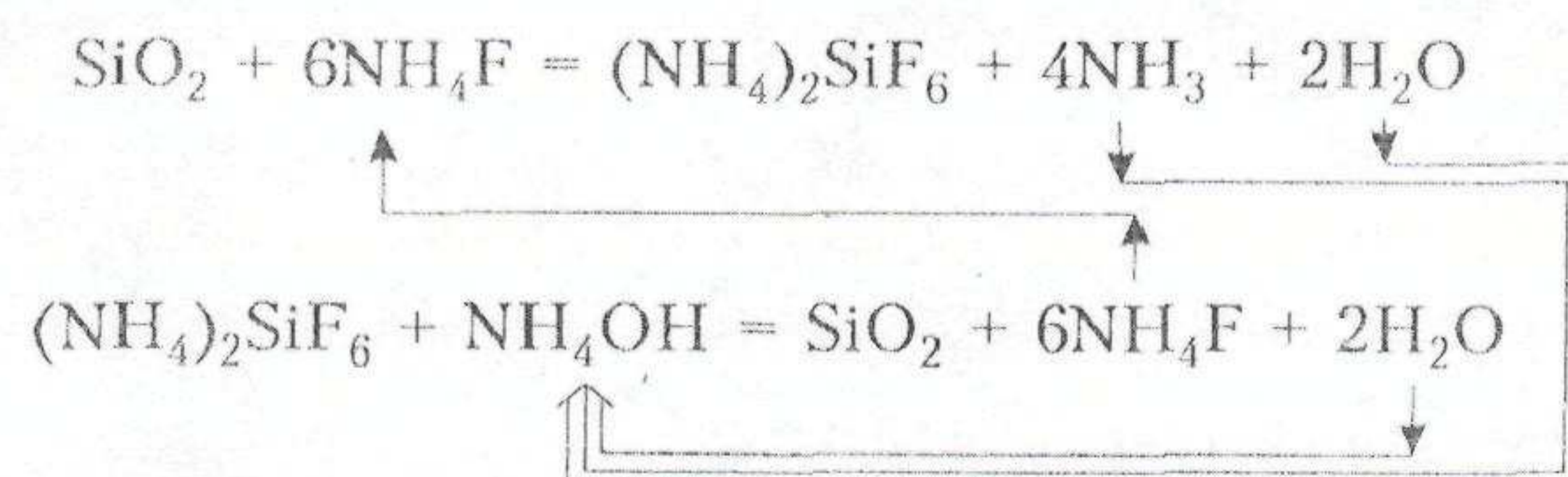
Кварц-топазовые руды являются лучшим сырьем для производства муллита. В Сибирском регионе сосредоточены крупнейшие в мире месторождения кварц-топазовых руд с общим содержанием топаза около 200 млн т. Потребности российского рынка составляют около 300 тыс. т в год. Исходный концентрат, полученный после флотационного обогащения руды, содержит около 40 % оксида алюминия, 45 % диоксида кремния и 10 % фтора и гидроксильной группы. Для получения муллита необходимо удалить часть диоксида кремния и фтор.

Передел рудной кварц-топазовой массы включает две основные стадии: флотационное обогащение по топазовой составляющей, обескремнивание и спекание обескремненного концентрата до состояния муллита. Схематичное изображение передела и усредненный состав начального, промежуточного и конечного продукта показаны на рис. 1.



Рис. 1. Стадии переработки кварц-топазовой руды

Наиболее сложными и энергоемкими стадиями превращения кварц-топазовой руды в муллит являются обескремнивание и спекание (муллитизация) обескремненного полупродукта. Для удаления избыточного SiO_2 применяли фторид алюминия, который взаимодействует с SiO_2 и превращает его в гексафторосиликат аммония [3]. Преимуществом использования фторида аммония в качестве обескремнивающего агента является возможность его полной регенерации [4]. Цикл фтороаммонийного обескремнивания приведен ниже:



Диоксид кремния выводится из системы в виде гексафторосиликата аммония, который подвергается аммиачного гидролизу. Уникальность фторида аммония заключается в том, что в расплаве он является одним из мощнейших фторирующих агентов, в то же время раствор фторида аммония дает нейтральную кислотно-основную реакцию и не реагирует с SiO_2 [5]. Выделяющийся в результате реакции гексафторосиликат аммония выше 320 °С переходит в газовую фазу и отделяется от основной рудной массы методом сублимации вместе с аммиаком и парами воды. При охлаждении смесь гекса-

фторосиликата аммония, аммиака и воды вновь вступает в реакцию, в результате которой образуется SiO_2 . Отделенный таким образом SiO_2 является товарным продуктом — «белой сажой», широко применяемой в металлургии в качестве флюса и в резиновой промышленности в качестве наполнителя.

В экспериментальной части работы была исследована кинетика фтороаммонийного обескремнивания кварц-топазового концентрата. Навеску исходного кварц-топаза смешивали с навеской бифторида аммония и нагревали при заданной температуре в течение заданного времени. После окончания эксперимента в шихту добавляли воду. Образованный гексафторосиликат аммония и непрореагировавший бифторид аммония растворялись и удалялись фильтрацией, оставшийся на фильтре остаток прокачивали и взвешивали. По разнице масс до и после эксперимента определяли степень реагирования.

Результаты кинетического эксперимента в виде зависимости степени реагирования SiO_2 с бифторидом аммония показаны на рис. 2.

При изучении кинетических исследований процесса обескремнивания кварц-топаза были определены основные кинетические параметры: энергия активации, которая составила 12 кДж; константа скорости реакции, равная $4,75 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$. Выведено кинетическое уравнение, описывающее модель сокращающейся сферы:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 0,00475 \exp(-12100/RT) t.$$

При выводе данного уравнения рассматривалась реальная физическая модель: изменение геометрии частицы, имеющей форму шара или сферы, вследствие образования газообразного продукта реакции и его испарения. Из уравнения следует, что процесс протекает в диффузионной области. Таким образом, для интенсификации процесса обескремнивания кварц-топазового концентрата рекомендуется повышение температуры протекания процесса, что способ-

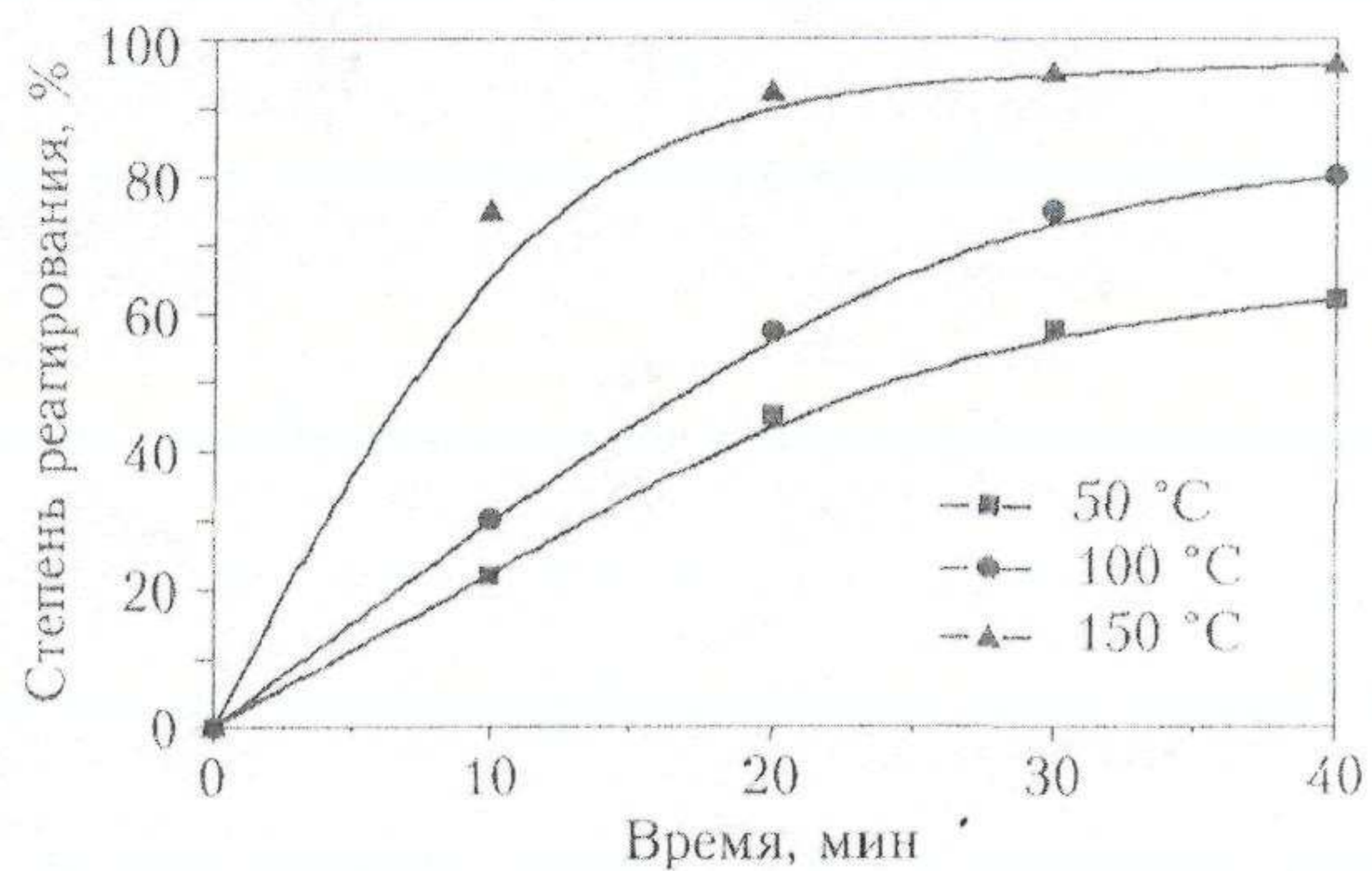
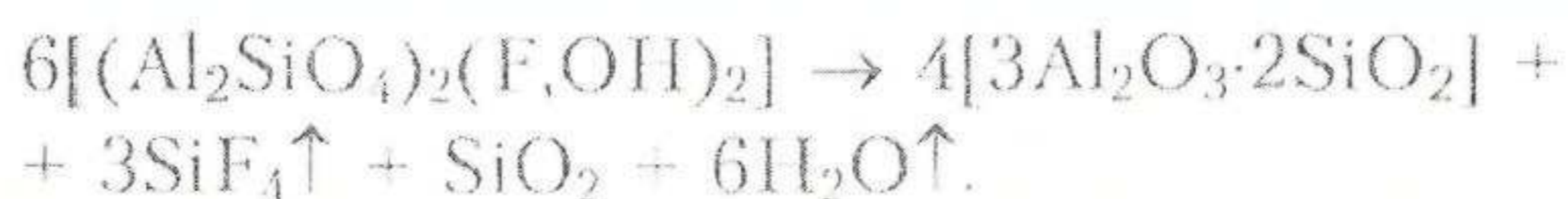


Рис. 2. Кинетические кривые изобарного фтороаммонийного обескремнивания кварц-топаза

ствует сублимации образованного слоя гексафторосиликата аммония. При пониженных температурах плотный слой продукта реакции не позволяет реагенту взаимодействовать с частицей топаза, что снижает скорость процесса.

После фтороаммонийного обескремнивания кварц-топаза было проведено спекание полученной обескремненной массы, которая представляла собой топазовый концентрат с недостатком SiO_2 . При прямом прокачивании топаза происходит химическое превращение его в муллит и диоксид кремния с выделением газообразных тетрафторида кремния и воды по реакции



Спекание и муллитизация топаза сопровождаются изменением его кристаллической структуры. Проведенный микроскопический анализ показывает структуру частиц и динамику изменения микроскопической структуры от рудной массы (рис. 3) через стадии обескремнивания (рис. 4) и муллитизации (рис. 5).



Рис. 3. Микрофотография рудных частиц кварц-топаза

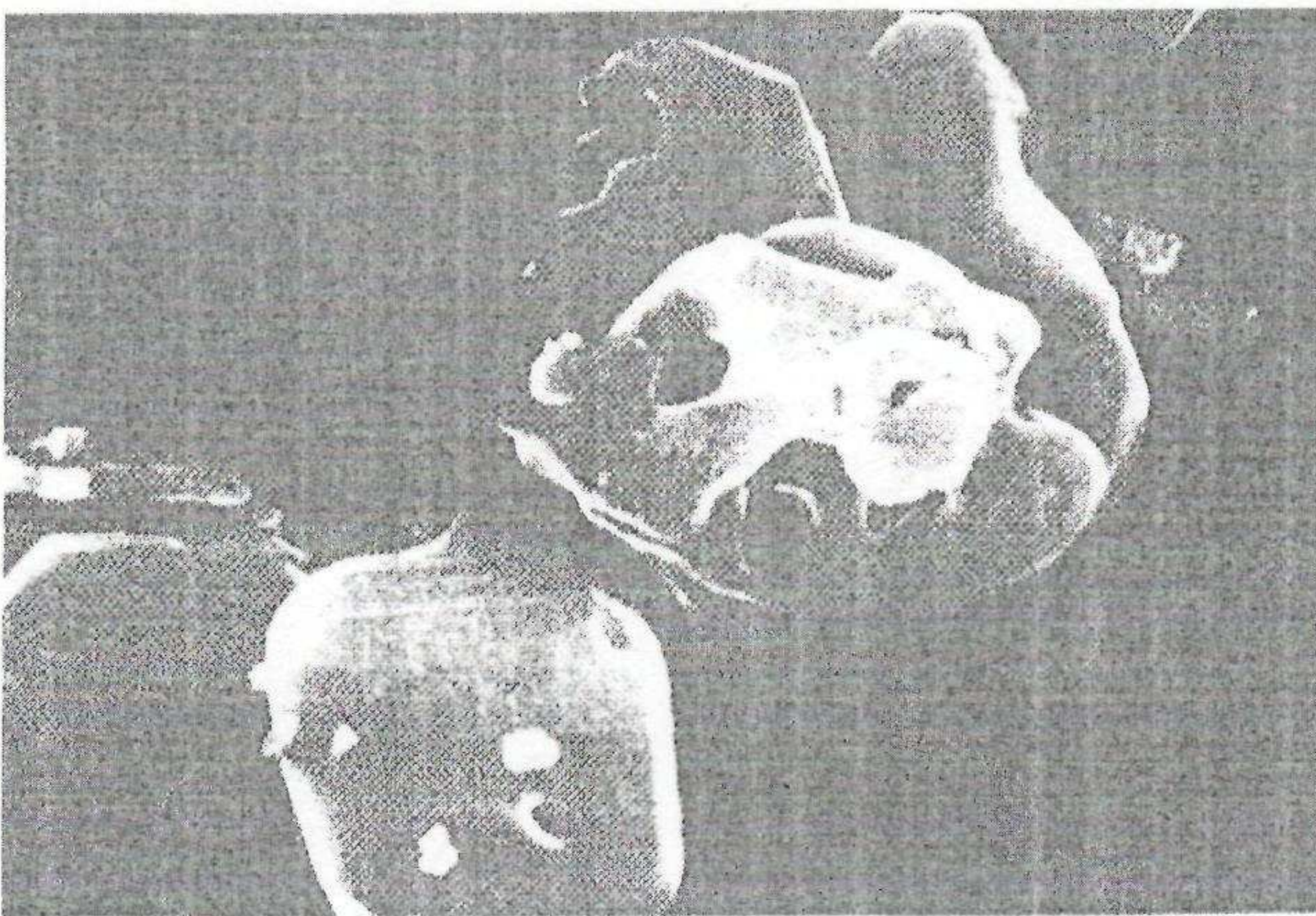


Рис. 4. Микрофотография обескремненных частиц кварц-топаза

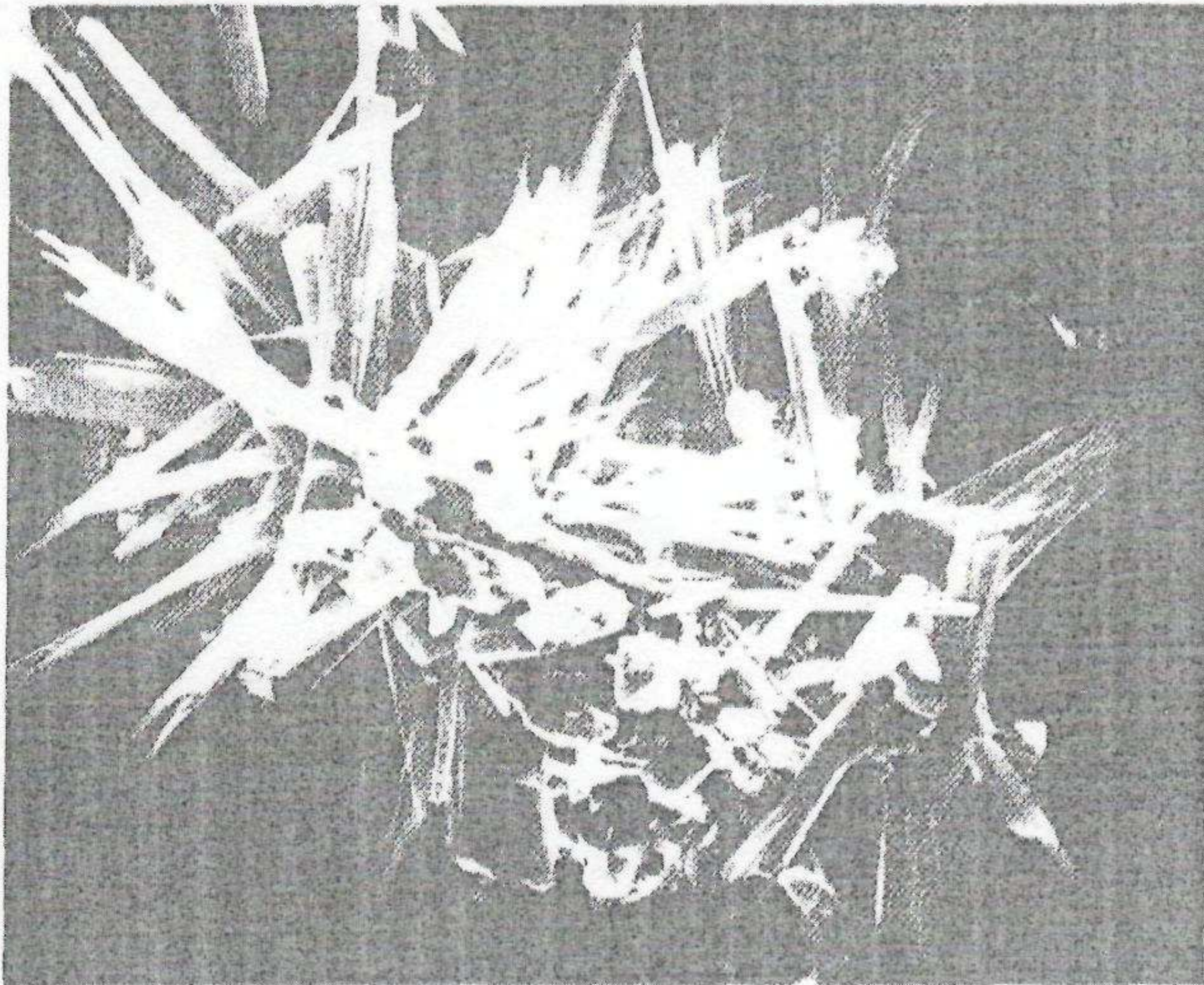


Рис. 5. Микрофотография частиц муллита после обескремнивания и прокаливания

Ниже приведена технологическая схема переработки кварц-топазовой руды и получения муллита фтороаммонийным методом (рис. 6). Технологическая цепочка условно разбита на три участка. На первом участке осуществляется так называемый первичный передел, включающий операции по добыче руды, дроблению, измельчению в шаровой мельнице и флотацион-

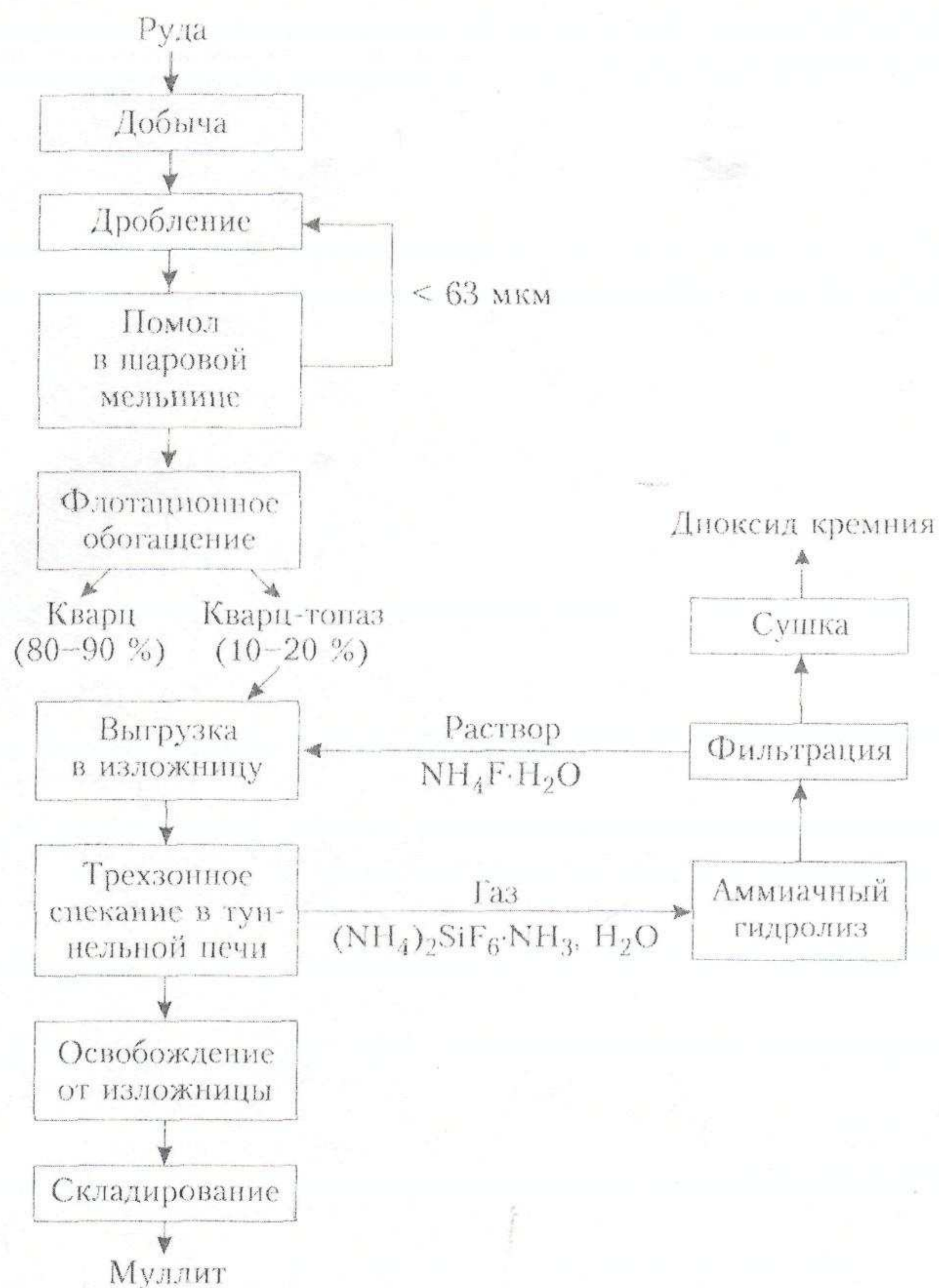


Рис. 6. Технологическая схема получения муллита из кварц-топазовых руд

ному обогащению по кварцевой составляющей. В результате флотационного обогащения из рудной массы выделяется топазовая фракция с концентрацией топаза 40–60 %. Легкая кварцевая фракция удаляется. Второй участок включает операции по обескремниванию и муллитизации обескремненного продукта. Обескремнивание производится с помощью фторида аммония по вышеописанному методу. Процесс муллитизации возможно организовать в подовой печи, оснащенной системой отвода газообразных продуктов реакции — аммиака, воды, гексафторосиликата аммония и тетрафторида кремния. В результате обескремнивания и муллитизации получают готовые муллитовые изделия в виде блоков (кирпичей), повторяющих форму изложницы. Третий участок предназначен для регенерации фторида аммония из гексафторосиликата аммония. Выходящие из печи муллитизации газы направляются в жидкостной абсорбер, в котором происходит их орошение аммиачной водой. В результате растворения газообразного гексафторосиликата аммония и реакции его с аммиаком в осадок выпадает SiO_2 , а в жидкой фазе остается раствор фторида аммония. После регенерации раствор упаривается, а фторид аммония поступает на обескремнивание новой партии кварц-топазового концентрата.

Концепция фтороаммонийного получения муллита из кварц-топазового сырья заключается в простоте реализации составляющих частей технологии. Технологическая последовательность операций включает ряд известных и частично реализованных в горно-химической технологии переделов, что обеспечивает гарантию работоспособности всей схемы. Новизна решения заключается в оригинальной компоновке составляющих частей процесса. Функциональные возможности предложенной технологии заключаются в ее легкой модернизации под любой состав исходного рудного концентрата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально определено, что кварц-топазовые рудные концентраты являются одним из лучших сырьевых источников получения муллита. В России аккумулированы крупнейшие мировые запасы кварц-топазовых руд. Для удаления из кварц-топаза избыточного кварца наиболее удобно использовать фторид аммония, который связывает SiO_2 в гексафторосиликат аммония.

Кинетические эксперименты показали, что полное взаимодействие фторида аммония с SiO_2 происходит при $150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Удаление гексафторосиликата аммония производится

методом его сублимационной отгонки при температуре выше 400 °С.

Применение фторида аммония позволяет производить его полную регенерацию и возврат в цикл обескремнивания. Побочным продуктом при фтороаммонийном обескремнивании является SiO₂ сорта «белая сажа».

Библиографический список

1. **Балкевич, В. Л.** Техническая керамика / В. Л. Балкевич. — М.: Стройиздат, 1984. — 256 с.
2. **Седмале, Г. П.** Формование муллита из композиций гидрослюдистая глина — оксид алюминия / Г. П. Седмале, И. Э. Шперберга, У. Я. Седмалис // Стекло и керамика. — 2004. — № 2. — С. 16–18.
3. **Раков, Э. Г.** Химия и технология неорганических фторидов / Э. Г. Раков. — М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1990. — 162 с.

По результатам проведенных исследований предложена технологическая схема получения муллитовых изделий из кварц-топазового сырья, включающая стадии рудоподготовки, обескремнивания, спекания муллитовых изделий и регенерации фторида аммония.

4. **Мисюс, А. Ю.** Совершенствование процесса получения кристаллического бифторида аммония / А. Ю. Мисюс, В. И. Родин, Г. Н. Коровина [и др.] // Труды НИУИФ. — 1988. — Вып. 254. — С. 124–131.

5. **Мельниченко, Е. И.** Процессы обескремнивания при переработке и обогащении минерального сырья гидрофторидом аммония / Е. И. Мельниченко, Д. Г. Эпов, Г. Ф. Крысенко [и др.] // ЖПХ. — 1996. — Т. 49, вып. 8. — С. 1248–1251. ■

Получено 09.11.05

© А. Н. Дьяченко, А. А. Андреев,

А. С. Буйновский, Р. И. Крайденко, 2006 г.

**МИРОВАЯ
ВЫСТАВКА
КЕРАМИЧЕСКИХ
ТЕХНОЛОГИЙ**



TECNARGILLA
2006

20° Salone Internazionale
delle Tecnologie e delle Forniture
all'Industria Ceramica e del Laterizio

Секторы отрасли:

- Сырье и массы, химические изделия и добавки
- Добыча сырья и подготовка, взвешивание и дозирование
- Прессование, формирование и литье
- Сушка, обжиг и тепловые системы
- Глазури и краски
- Обработка и хранение
- Сортировка, упаковка и паллетизация
- Качество и управление производственным процессом
- Обработка поверхности, инструменты для окончательной обработки
- Лабораторное и измеряющее оборудование
- Защита окружающей среды, очистка промышленных стоков
- Устройства безопасности
- Приспособления для применения сжатого воздуха, электричества, электронной и нагревательной системы
- Огнеупорные материалы, ролики, огнеприпас и плиты
- Инструменты, запасные части и принадлежности
- Проект и разработка
- Разное, графический проект, консультационные услуги
- Издательства, торговые ассоциации, различные организации

**28 сентября –
2 октября 2006 г.
Римини, Италия**

Организатор:
Rimini Fiera S.p.A.



При поддержке Итальянской ассоциации поставщиков оборудования для керамической промышленности (ACIMAC)



Для информации:
Tecnargilla Press Office
Тел.: +39 059 827780,
e-mail: press@sala-service.it,
факс: +39 059 82731