

**Выводы**

1. Подобран фторирующий агент (бифторид аммония) для процесса обескремнивания топазового концентрата.
2. Оценены термодинамические потенциалы топаза. Показано, что топаз может взаимодействовать с бифторидом аммония.
3. Изучены процессы обескремнивания топазового концентрата. Показано, что при фторировании концентрата стехиометрическим количеством  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  в первую очередь происходит взаимодействие кварцевой составляющей, а

топазовая составляющая начинает реагировать лишь при значительном (100 %) избытке бифторида аммония. Оптимальными условиями проведения процесса обескремнивания являются: температура проведения процесса 423...473 К, время процесса 30...40 мин.

4. Для фторирования топазового концентрата необходим 15...30 % избыток бифторида аммония. При таком его количестве удается удалить весь избыточный кварц из концентрата и получить в результате муллитизации топазового остатка игольчатый муллит с длиной кристаллов около 100 мкм и толщиной 1 мкм.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Стрелов К.К., Кашеев И.Д., Мамыкин П.С. Технология огнеупоров. – М.: Металлургия, 1988. – 528 с.
2. Морозов И.Х., Валеев Х.С. Изучение структурнофазовых изменений, происходящих при обжиге каолинита // Журнал прикладной химии. – 1976. – Т. 25. – № 2. – С. 284–289.
3. Долгих С.Г., Карклит А.К., Кахмуров А.В., Суворов С.А. Топаз как огнеупорное сырье // Огнеупоры. – 1990. – № 7. – С. 14–19.
4. Андреев В.А., Хорасьев К.А. Термодинамика процессов обескремнивания кварц-топазового концентрата бифторидом аммония // Инновации в атомной отрасли: проблемы и решения:

Матер. научно-практ. конф. аспирантов и молодых ученых. – Северск, 2006. – С. 7.

5. Синтез минералов / Под ред. В.Е. Хаджи. – М.: Недра, 1987. – 253 с.
6. Справочник по термическим константам веществ / Под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1968. – Вып. IV. – 487 с.
7. Мельниченко Е.И., Эпов Д.Г., Крысенко Г.Ф., Овсянникова А.А. Процессы обескремнивания при переработке и обогащении минерального сырья гидрофторидом аммония // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т. 69. – Вып. 8. – С. 1248–1251.

Поступила 14.12.2006 г.

УДК 661.488

**ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ УТИЛИЗАЦИИ ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТА АММОНИЯ**

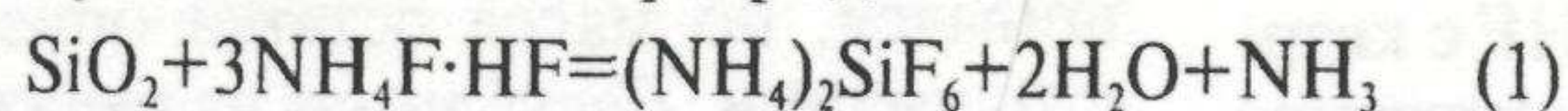
В.А. Андреев, А.С. Буйновский, А.Н. Дьяченко\*, Р.И. Крайденко\*

Северская государственная технологическая академия  
Томский политехнический университет\*  
E-mail: diachenko@phtd.tpu.ru

*Предложены и изучены способы утилизации гексафторосиликата аммония. Приведены термодинамические расчеты равновесных составов газовой фазы реакции фторирования топазового концентрата и реакции поглощения  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  гидроксидом аммония. Проведены экспериментальные исследования по изучению состава газовой фазы. Изучен процесс сублимации гексафторосиликата аммония, а также процесс его растворения в аммиачной воде с получением диоксида кремния.*

Утилизация фторсодержащих газов всегда являлась актуальной проблемой в современной промышленности. Традиционные методы их утилизации имеют ряд недостатков, главный из которых — это образование и накопление твердых отходов, не подлежащих дальнейшей переработке [1].

В разрабатываемой технологии получения муллита из топазового концентрата его обескремнивание осуществляется бифторидом аммония:



Избыточное количество кварца, содержащееся в концентрате, удаляется в виде газообразного гексафторосиликата аммония (ГФСА) при температурах выше 592 К. Наряду с ГФСА в газовой фазе со-

держатся пары воды, аммиак и ряд фторсодержащих газов. Для установления состава газовой фазы, выделяющейся при фторировании топазового концентрата, был проведен расчет равновесного состава газовой фазы с помощью программного комплекса «TERRA», предназначенного для расчета термодинамических параметров и равновесия в различных системах. Программа сопряжена с базой данных термодинамических свойств индивидуальных веществ и комплексом подпрограмм для термодинамического моделирования [2]. Расчет был проведен на 1 кг кварца в температурном интервале 273...623 К и при давлении 0,1 МПа. Результаты расчетов представлены графически на рис. 1.



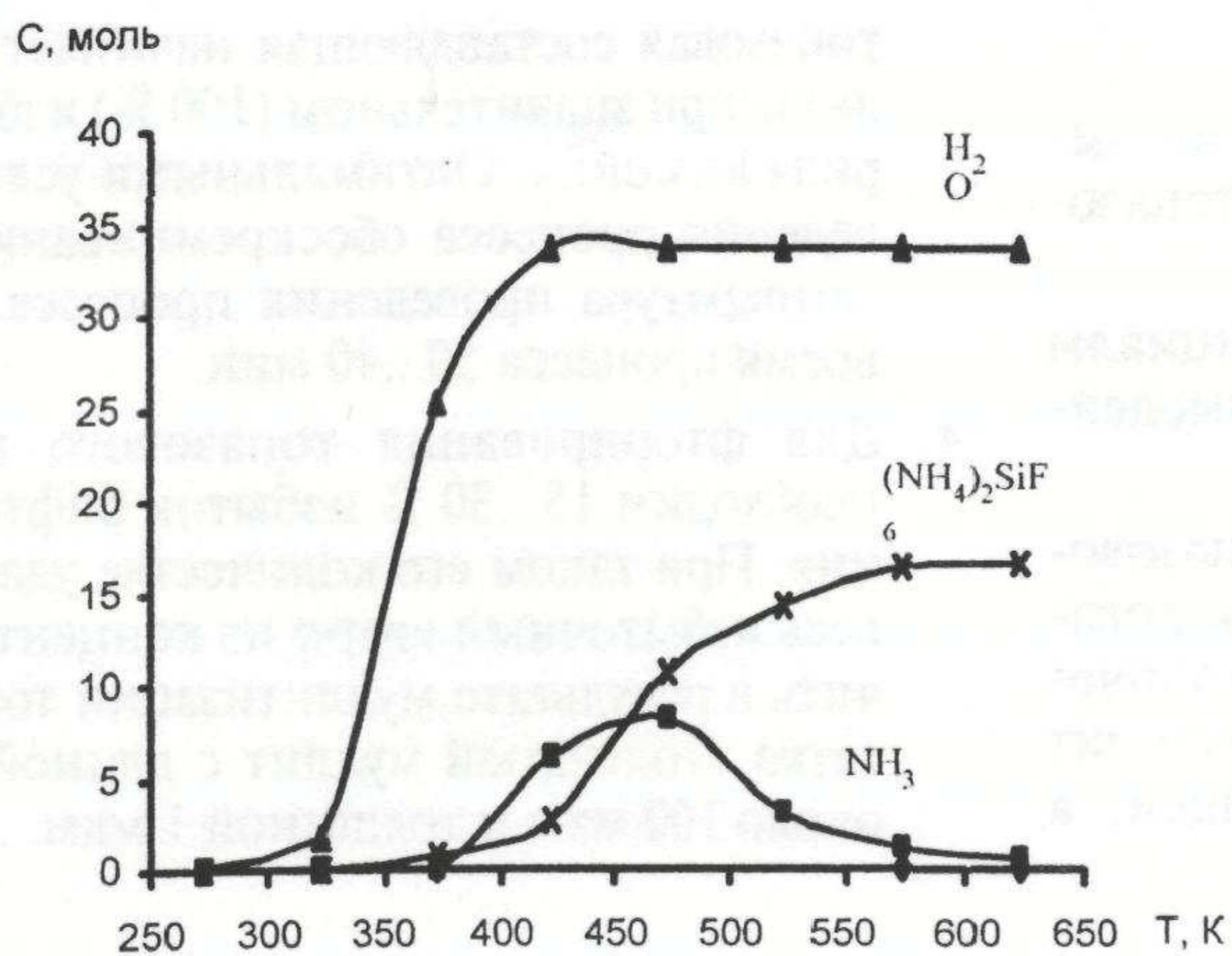


Рис. 1. Равновесный состав газовой фазы

Действительно, основными компонентами газовой фазы должны быть вода, аммиак и гексафторосиликат аммония. С увеличением температуры содержание воды в газовой фазе увеличивается и достигает максимума при 373 К. ГФСА образуется в результате реакции (1) первоначально в конденсированном состоянии, и лишь при температурах свыше 573 К, вследствие сублимации, его содержание в газовой фазе становится практически неизменным. Количество аммиака в системе с увеличением температуры возрастает и имеет максимум при 473 К, затем его содержание уменьшается. Присутствие в системе тетрафторида кремния не превышает  $10^{-6}$  моль, поэтому его концентрации на графике не приведены. Фтороводород появляется в системе в количествах 0,1 моль лишь при температуре 473 К, однако его содержание остается незначительным.

Для подтверждения этих результатов были проведены исследования по фторированию топазового концентрата с анализом газовой фазы на приборе масс-спектрометре ME-1201. Результаты этих исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1. Состав газовой фазы при 573 К

Компонент	Объемное содержание, об. %
NH <sub>3</sub>	33,0033
H <sub>2</sub> O	33,0033
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	33,9924
SiF <sub>4</sub>	$9,9 \cdot 10^{-4}$
Итого	100,0

Основными компонентами газовой фазы, выделяющейся при взаимодействии топазового концентрата с бифторидом аммония при 573 К, являются аммиак, вода и гексафторосиликат аммония. Содержание в системе тетрафторида кремния с концентрацией больше, чем рассчитано теоретически, и отсутствие фтороводорода, по всей видимости, объясняется взаимодействием выделяющегося HF с кварцем. Экспериментально установленные содержания компонентов газовой фазы отличаются от теоретически рассчитанных. Вероятно, это связано с десублимацией гексафторосиликата аммония в не обо-

греваемых газоходах прибора-анализатора. Тем не менее, удалось установить наличие в газовой фазе таких компонентов, как аммиак, вода и ГФСА.

Таким образом, основными фторсодержащими газами, которые необходимо утилизировать, являются тетрафторид кремния и гексафторосиликат аммония. Способы утилизации SiF<sub>4</sub> изучены и внедрены в промышленность [1]. Некоторые способы утилизации ГФСА описаны в литературе [3, 4], однако, в силу ряда причин, они не нашли практического применения.

В этой связи в данной работе исследовались способы утилизации смеси газов (NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, SiF<sub>4</sub>), получающихся в процессе обескремнивания топазового концентрата. Принципиальная схема утилизации этих газов, приведенная на рис. 2, включает в себя:

- десублимацию (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>;
- растворение (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> в аммиачной воде с получением диоксида кремния и фторида аммония;
- поглощение SiF<sub>4</sub> раствором NH<sub>4</sub>OH и возвращение фторида аммония на стадию фторирования топазового концентрата.

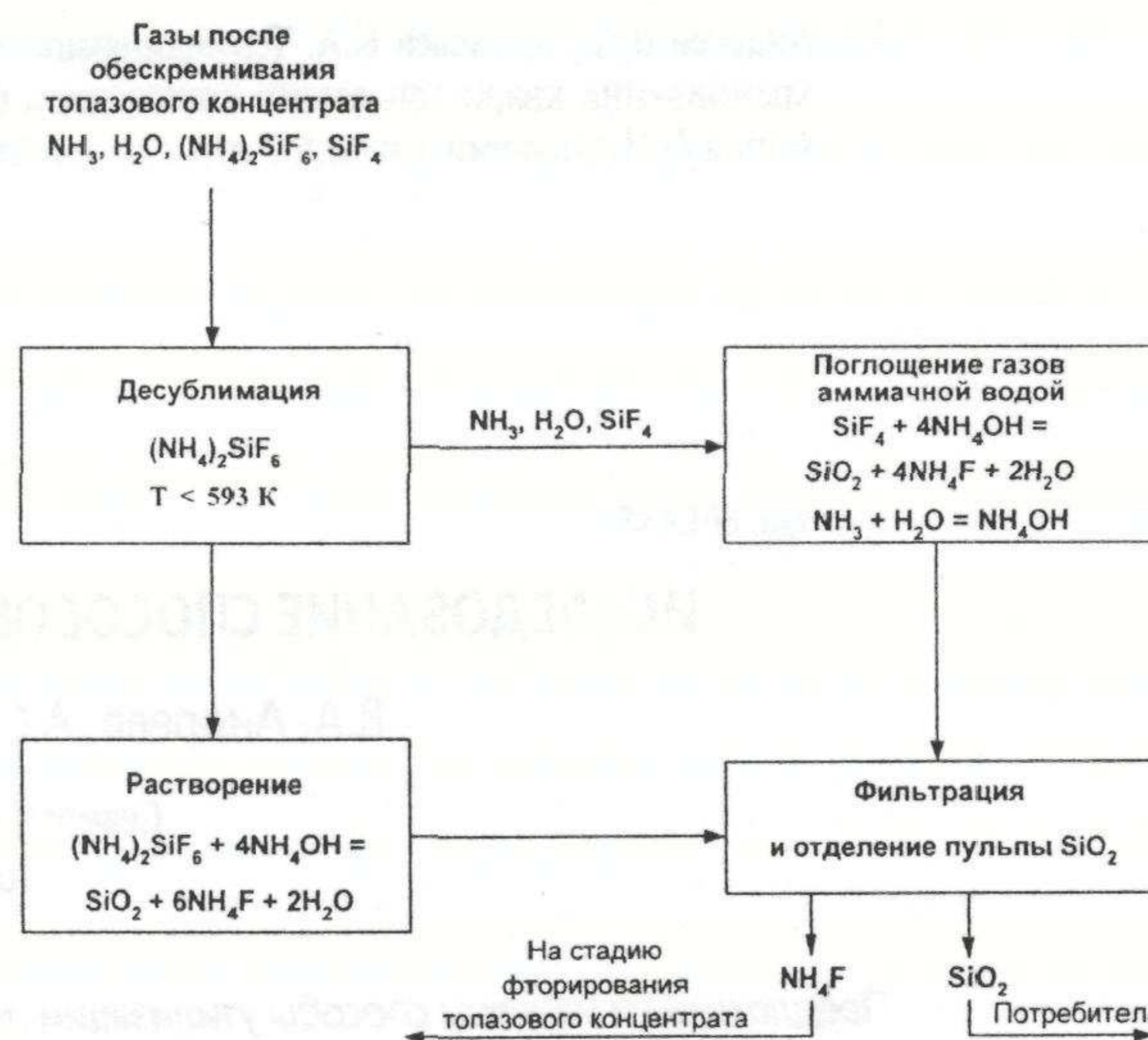


Рис. 2. Принципиальная схема утилизации фторсодержащих газов

#### Исследование процесса сублимации-десублимации (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>

Исследования проводились на установке, рис. 3, по следующей методике: навеска (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> массой 10 г помещалась в сублиматор, установка герметизировалась и помещалась в печь, предварительно нагретую до определенной температуры, и выдерживалась заданное время. После извлечения из печи стаканчик с оставшимся продуктом взвешивался, по массе остатка определялась степень сублимации. Десублимат из охлаждаемой части реактора также извлекался и взвешивался. По массе десублимата определялась степень десублимации. Результаты представлены графически на рис. 4.



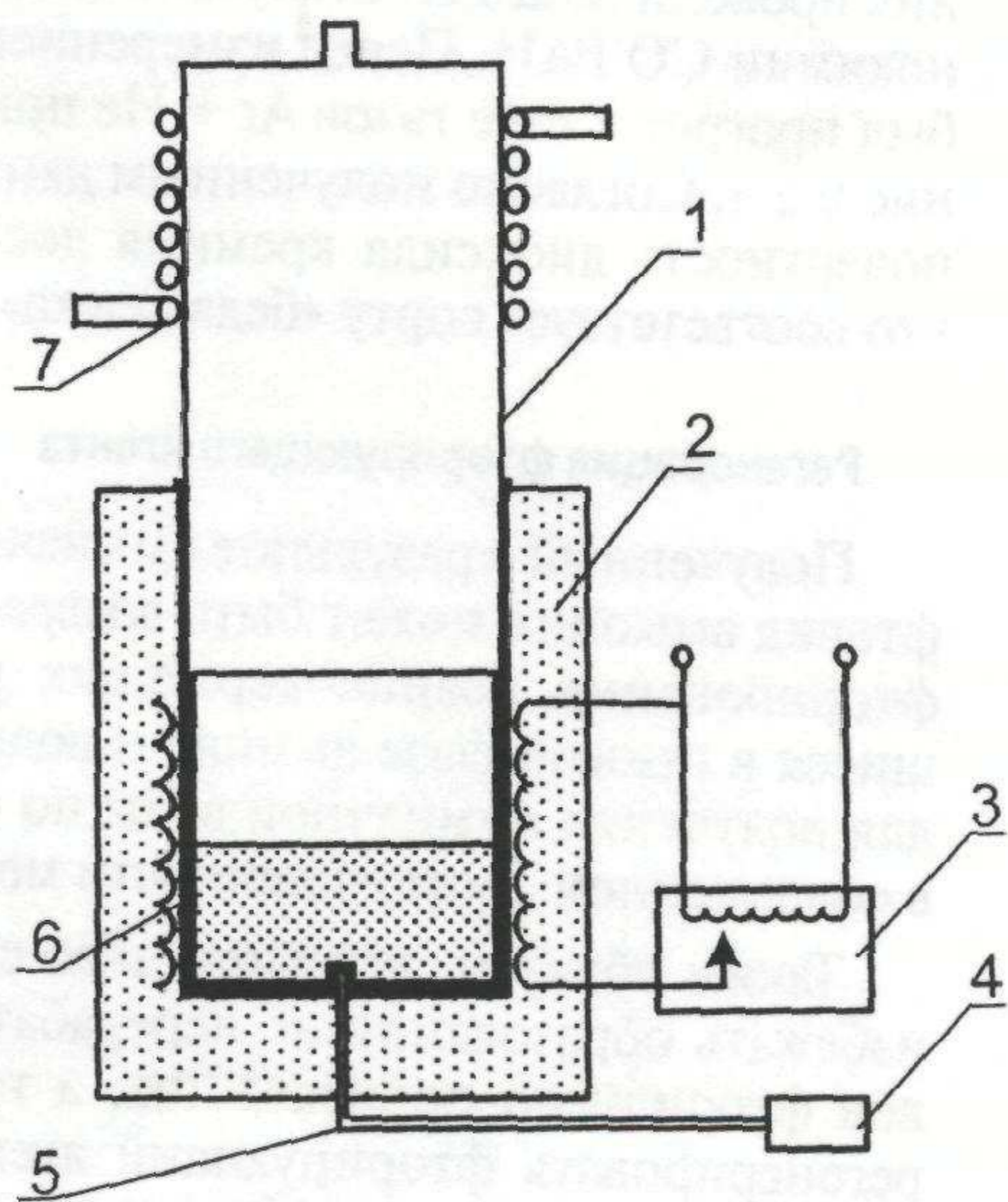


Рис. 3. Установка для исследования сублимации-десублимации гексафторосиликата аммония: 1) десублиматор, 2) печь, 3) регулятор мощности печи, 4) прибор для регистрации температуры, 5) термопара, 6) стакан с исходной навеской ГФСА, 7) водяное охлаждение десублиматора

Эксперименты показывают, что степень сублимации ГФСА достигает 95 % при температуре 823...873 К и продолжительности процесса 80 мин. При данных условиях скорость испарения гексафторосиликата аммония достигает 7 г/м<sup>2</sup>·с.

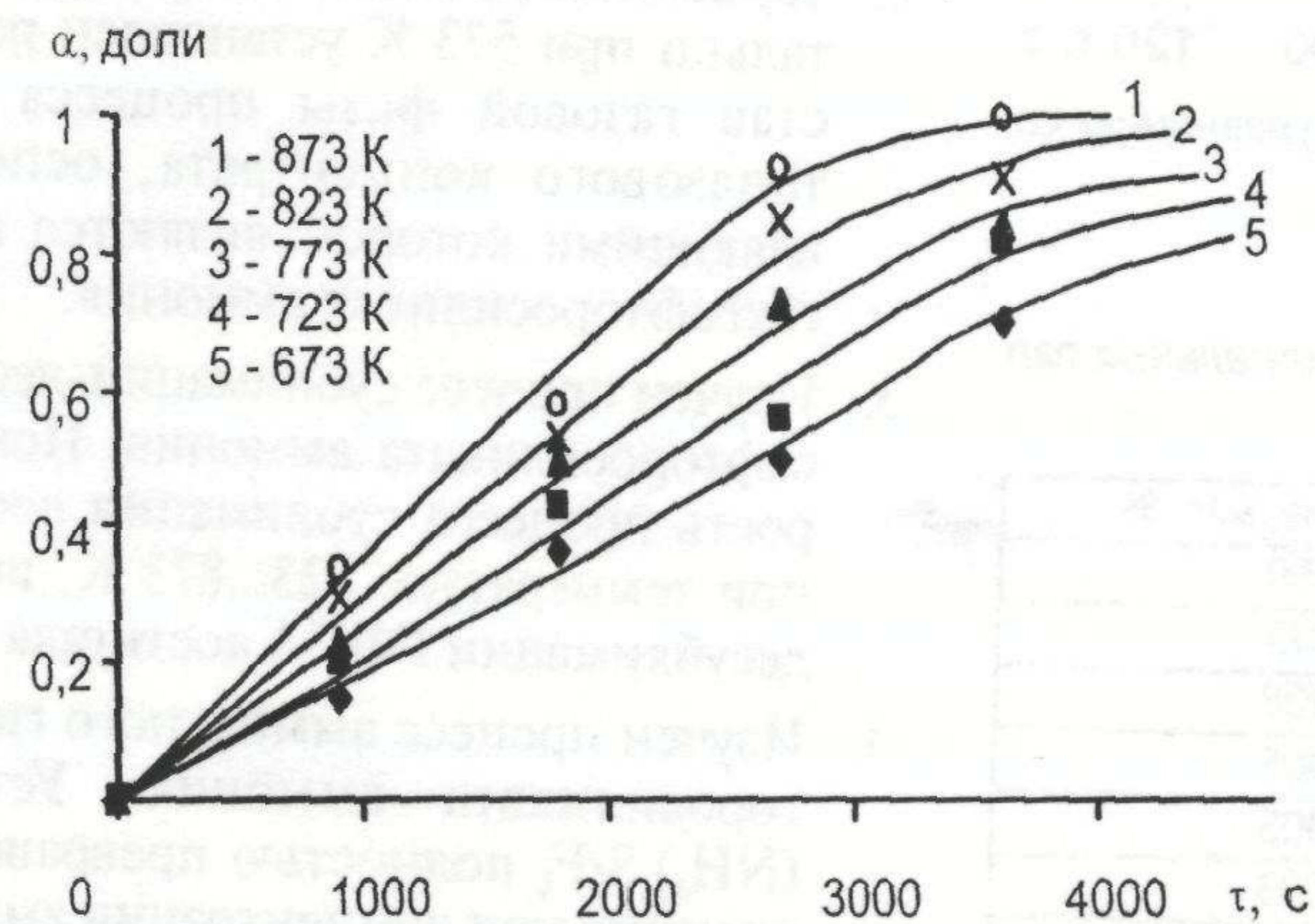


Рис. 4. Зависимость степени сублимации  $\alpha$  ГФСА от температуры и продолжительности процесса

Исследования процесса десублимации показывают, что весь испарившийся продукт конденсируется в охлаждаемой зоне аппарата.

#### Исследование взаимодействия $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ с $\text{NH}_4\text{OH}$

Несмотря на то, что ГФСА является товарным продуктом, используется в шпалопропиточном производстве и в травлении стекла, он не пользуется повышенным спросом на рынке. Поэтому, помимо сублимации, предлагается утилизировать его поглощением в аммиачной воде



Образующийся в результате  $\text{SiO}_2$ , иначе называемый «белая сажа», широко применяется в качестве

усиливающего наполнителя полимерных материалов в шинной, резинотехнической и химической промышленности, а так же строительной индустрии для получения высококачественного бетона.

Для установления равновесного состава и выходов продуктов взаимодействия гексафторосиликата аммония и аммиачной воды для реакции (2) в температурном интервале 298...373 К и при давлении  $P=0,1$  МПа был проведен термодинамический расчет равновесного состава на 1 кг исходного ГФСА. Как показали расчеты, концентрация основных продуктов реакции ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) в указанном интервале температур остаются постоянными. Содержание  $\text{HF}$  в системе с возрастанием температуры увеличивается, однако его концентрация очень мала по сравнению с остальными продуктами реакции.

Исследования по взаимодействию ГФСА с раствором аммиака показали, что степень превращения  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  в  $\text{SiO}_2$  достигает 95 % уже при концентрации аммиака 5 % и продолжительности процесса 120 с. При увеличении концентрации аммиака скорость процесса возрастает и при концентрации  $\text{NH}_4\text{OH}$  20 % и выше реакция протекает практически мгновенно и гексафторосиликат аммония полностью превращается в диоксид кремния за несколько секунд.

Изучение кинетики взаимодействия гексафторосиликата аммония и гидроксида аммония проводилось по следующей методике: навеску твердого гексафторосиликата аммония растворяли в избытке гидроксида аммония с концентрацией 3 % в течение заданного времени и при заданной температуре, постоянно перемешивая. Затем в систему добавляли концентрированную соляную кислоту для нейтрализации оставшегося аммиака. Выпавший осадок, состоящий из оксида кремния и не растворившегося ГФСА, отфильтровывали и высушивали до постоянной массы, после чего к осадку добавляли концентрированную фтороводородную кислоту для удаления оксида кремния. По разнице масс осадка до и после удаления  $\text{SiO}_2$  находили степень превращения ГФСА. Результаты исследования графически изображены на рис. 5.

Математическую обработку полученных данных проводили с помощью модельных уравнений. Наиболее корректно, с коэффициентом корреляции 0,95...0,98, экспериментальные данные описываются уравнением сокращающейся сферы (рис. 6). На основании расчетов получено значение энергии активации  $E_a$  и выведено кинетическое уравнение процесса.

$$E_a = 0,92 \text{ кДж/моль,}$$

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 0,003414 \cdot e^{(-920/RT)} \cdot \tau.$$

Полученное уравнение достоверно (с коэффициентами корреляции 0,95...0,97) описывает кинетику данного процесса в интервале температур 293...323 К при  $\alpha=0...75$ . Энергия активации составляет 0,92 кДж/моль, что говорит о том, что он протекает в диффузионной области реагирования.

Полученные по данной методике экспериментальные партии диоксида кремния были проанализированы.



зирования спектральным анализом по методике ГОСТ 95 555-2002 на наличие примесей. Результаты исследований приведены в табл. 3.

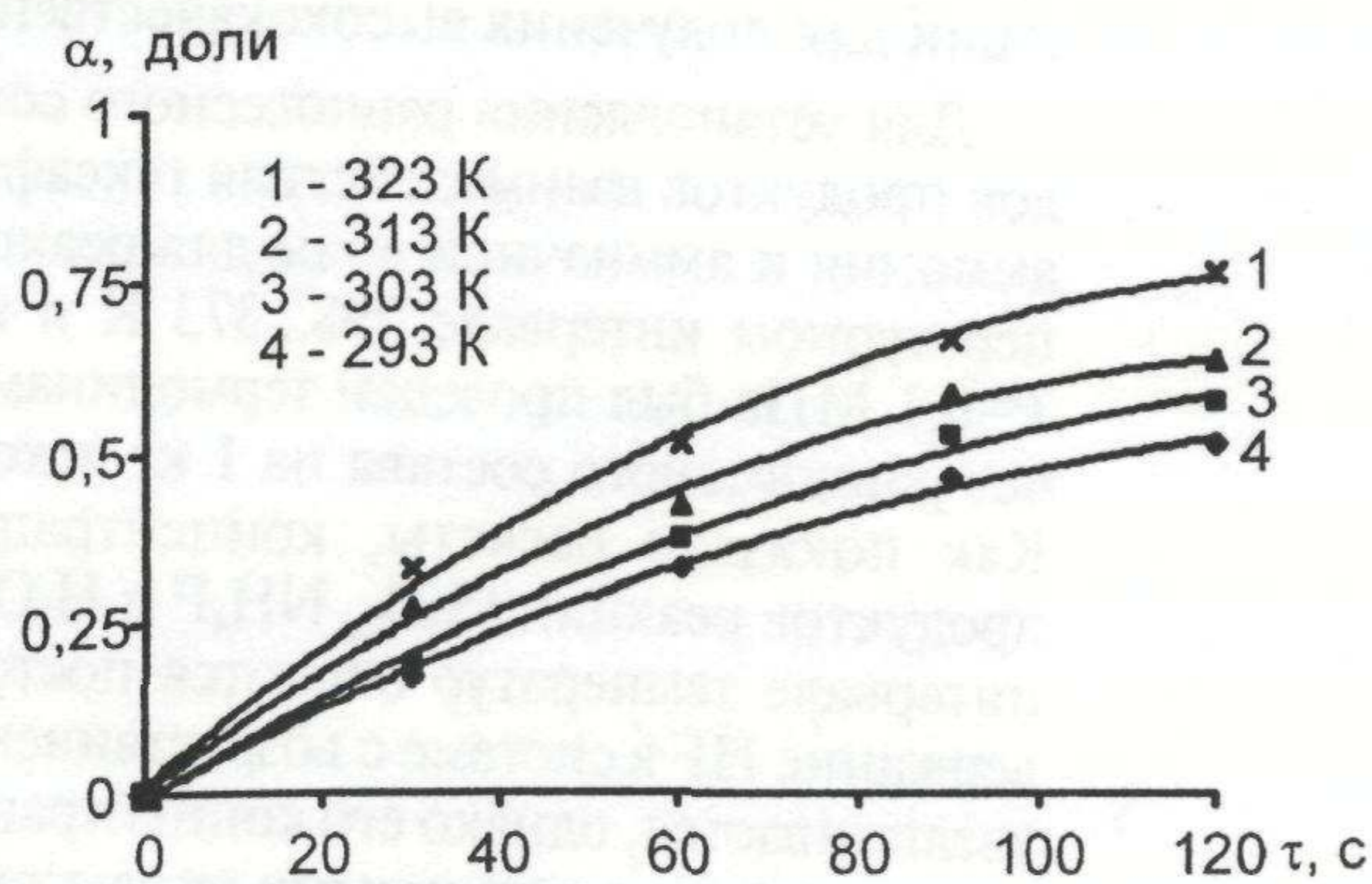


Рис. 5. Кинетика взаимодействия 3 % раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

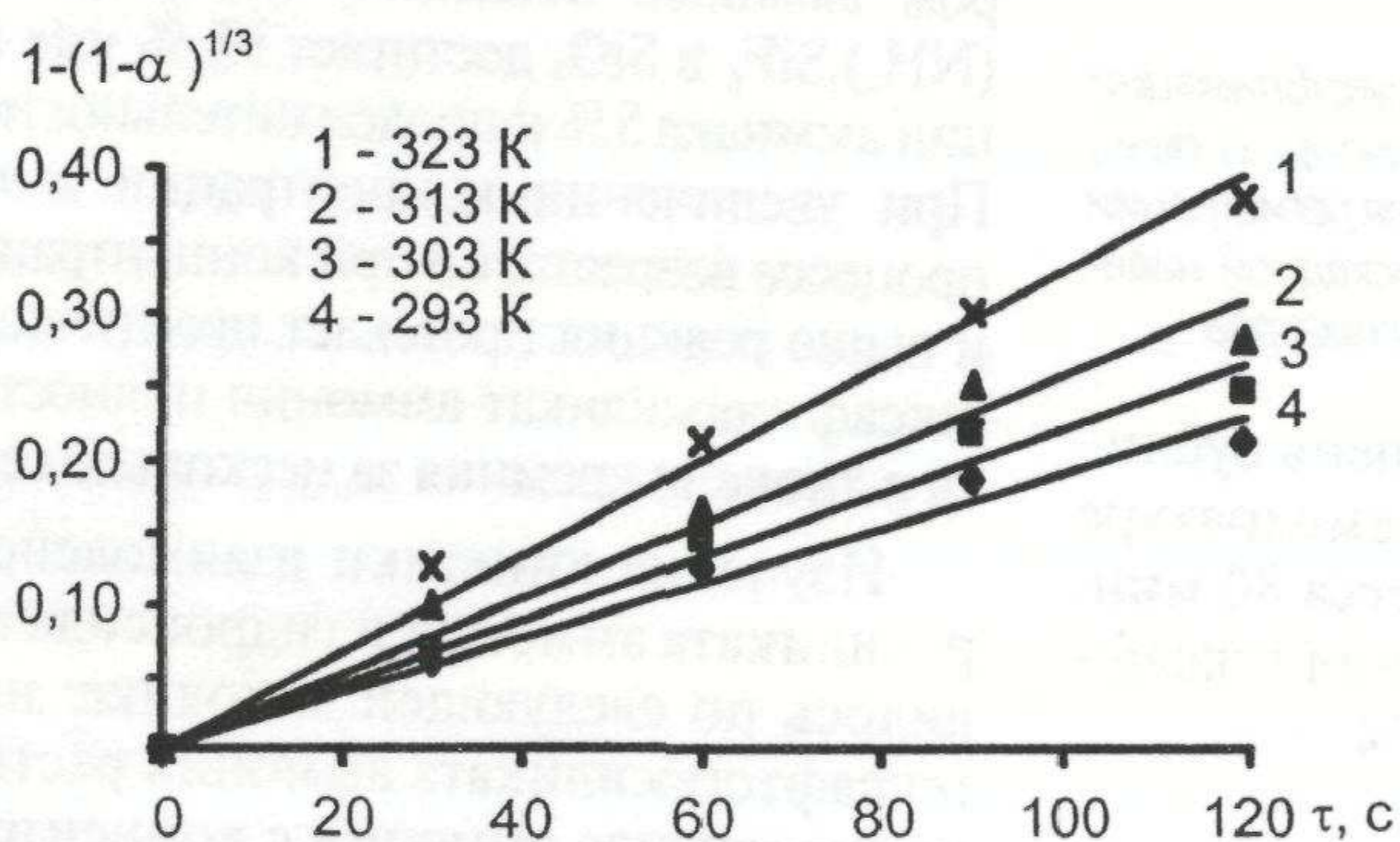


Рис. 6. Обработка кинетических кривых по уравнению сжимающейся сферы

Таблица 3. Содержание примесей в экспериментальных партиях диоксида кремния

Элемент	Содержание, мас. %
Ti	0,050
Fe	0,015
Co	0,008
Pb	0,005
W	0,005
Cr	0,003
Ni	0,003
Mn	0,001

Исследования показали, что полученный по данной реакции оксид кремния отличается химической чистотой: содержание  $\text{SiO}_2$  составляет 99,9 %. Удельную поверхность полученных образцов определяли методом БЭТ [5] по тепловой десорбции аргона с внутренним эталоном. Исследования

проводились в Институте твердого тела и механохимии СО РАН. Перед измерением образец  $\text{SiO}_2$  был прогрет в токе газов  $\text{Ar} + \text{He}$  при 393 К в течение 0,5 ч. Согласно полученным данным, удельная поверхность диоксида кремния достигает  $92 \text{ м}^2/\text{г}$ , что соответствует сорту «белая сажа».

#### Регенерация фторирующего агента

Полученный в результате аммиачного гидролиза фторид аммония может быть возвращен на стадию фторирования кварцсодержащих руд. Содержащиеся в газовой фазе аммиак и вода используются для получения аммиачной воды по существующим в современной промышленности методам [1].

Таким образом, предложенная схема позволяет избежать образования не перерабатываемых отходов фторидного производства, а также позволяет регенерировать фторирующий агент с последующим повторным его использованием в процессе.

#### Выводы

1. Исследованы способы утилизации ГФСА сублимацией-десублимацией и растворением в аммиачной воде. Предложена принципиальная схема утилизации фторсодержащих газов фтороаммонийной технологии переработки топазового концентрата.
2. Термодинамическим расчетом и экспериментально при 573 К установлен равновесный состав газовой фазы процесса фторирования топазового концентрата, основными составляющими которой являются аммиак, вода и гексафторосиликат аммония.
3. Изучен процесс сублимации-десублимации гексафторосиликата аммония. Показано, что скорость процесса сублимации составляет  $7 \text{ г}/\text{м}^2\cdot\text{с}$  при температуре 823...873 К, при этом степень десублимации ГФСА достигала 98...99 %.
4. Изучен процесс аммиачного гидролиза гексафторосиликата аммония. Установлено, что  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  полностью превращается в диоксид кремния при концентрации аммиака 5 % и продолжительности процесса 120 с. Энергия активации составила 0,92 кДж, что говорит о диффузионной области протекания данного процесса.
5. Диоксид кремния, полученный аммиачным гидролизом ГФСА, имеет удельную поверхность  $92 \text{ м}^2/\text{г}$  и чистоту 99,9 мас. %, что соответствует сорту «белая сажа».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наркевич И.П., Печковский В.В. Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ. — М.: Химия, 1984. — 240 с.
2. Компания НеоТэк [Электронный ресурс] / Исследование и оптимизация технологических процессов. — Режим доступа: <http://termodin.spb.ru/>, свободный. — Загл. с экрана.
3. Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. — М.: Изд-во МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1990. — 162 с.

4. Мельниченко Е.И., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г. Химические свойства  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  // Журнал неорганической химии. — 2005. — Т. 50. — № 2. — С. 192–196.
5. Карнаузов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. — Новосибирск: Наука, 1999. — 470 с.

Поступила 14.12.2006 г.