

УДК 661.6

ГАЛОГЕНАММОНИЙНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОЙ ОКСИДНОЙ СМЕСИ НА ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ

Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И.

Томский политехнический университет

Разработан и исследован новый метод разделения минеральных оксидных систем на индивидуальные компоненты, основанный на последовательном взаимодействии оксидов с фторидом и хлоридом аммония. Разделение происходит за счёт разницы в температурах сублимации различных фторидов и хлоридов и их растворимости.

На современные химических предприятиях, перерабатывающих минеральные ископаемые, часто производят выделение одного ценного компонента, в то же время остальные сопутствующие элементы уходят в отвал. В результате ежегодно в России образуется около 7 миллиардов тонн техногенных минеральных отходов. В цветной металлургии на 1 т. металла в среднем приходится до 12 т. шлака [1,2], из-за несовершенства способов переработки вместе со шлаками теряется много ценных компонентов.

Помимо отвалов, образованных в результате переработки руд, в стране накоплены огромное количество шлаков, возникших при сжигании угля. На ТЭС России образуется за год 40 млн. тонн золы [3]. В них содержатся такие ценные компоненты, как титан, алюминий, вольфрам, ванадий, марганец, никель, цинк, хром, медь.

Очевидно, что отходы металлургии и энергетики образовали т.н. техногенные месторождения, которые вскоре могут являться основными сырьевыми источниками ценных компонентов. Особенно важно отметить, что содержание многих редких, рассеянных и радиоактивных компонентов в техногенном сырье часто превышает их содержание в природных рудах [4]. На сегодняшний день в ряде областей страны введены целевые программы по переработке техногенных отходов. Методам выделения ценных компонентов из техногенного сырья посвящено ряд исследований [5,6,7].

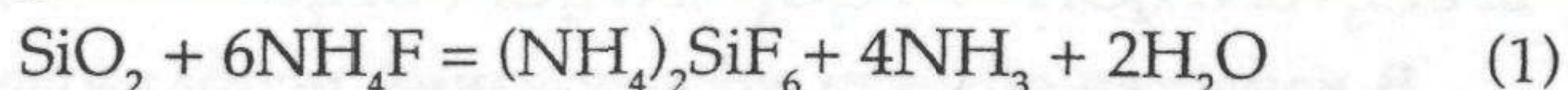
Одним из перспективных приложений фторидной химической технологии является переработка металлургических шлаков и алюмосиликатов, исследованные нами в работах [8,9]. Рост потребности в различных металлах и истощение природных источников вынуждает искать новые методы пере-

работки техногенных источников ценных элементов.

С химической точки зрения шлак представляет собой смесь остеклованных (расплавленных в оксиде кремния) оксидов металлов. Разложить такой монолит классическими гидро- и пирометаллургическими методами чрезвычайно сложно, а присутствие в нем большого количества дешевого оксида железа может привести к нерентабельности всего передела.

Единственным практически реализуемым методом гидрометаллургического передела силикатных руд является способ разложения силикатов под действием фтор-иона. Рассматривалась возможность переработки золошлаковых отходов с помощью фтора и фтороводорода, однако применение таких реагентов не рентабельно. Наиболее удобным фторирующим агентом для разложения силикатных материалов являются фториды аммония.

Фторид аммония реагирует с оксидом кремния с образованием гексафторосиликата аммония по реакции 1.



Это вещество при температуре выше 320°C сублимируется, таким образом происходит отделение кремния от основной массы [10,11]. Важным экономическим фактором является возможность регенерации фторида аммония из гексафторосиликата и возврат его на разложение новой партии:

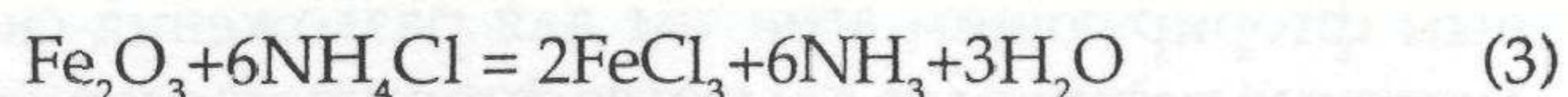


Выделение железа из смеси оксидов можно проводить с помощью хлорида аммония. Хлорид аммония реагирует с оксидом железа с образованием трихлорида железа (реакция 3), которое при

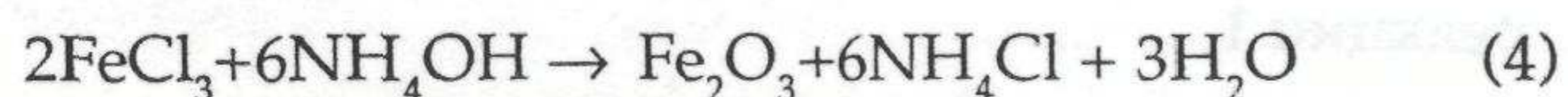
Таблица 1. Термодинамика фторирования оксидов фторидом аммония

$\text{SiO}_2 + 6\text{NH}_4\text{F} = (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} (1)$						
T, K	298	400	600	800	1000	1200
ΔH (кДж/моль)	812,5	978,6	1271,6	1321,8	1371,7	1423,9
ΔG (кДж/моль·К)	100,6	2,8	-91,6	-127,9	-147,3	-153,3
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{F} = 2\text{AlF}_3 + 6\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} (2)$						
T, K	298	400	600	800	1000	1200
ΔH (кДж/моль)	441,7	436,8	481,8	522,9	579,5	619,5
ΔG (кДж/моль·К)	60,6	-102,8	-344,4	-645,1	-894,5	-1210,5
$\text{CaO} + 2\text{NH}_4\text{F} = \text{CaF}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} (3)$						
T, K	298	400	600	800	1000	1200
ΔH (кДж/моль)	-5,5	-6,9	8,3	21,9	42,7	67,4
ΔG (кДж/моль·К)	-141,7	-199,3	-285,7	-392,5	-487,3	-585,4
$\text{K}_2\text{O} + 2\text{NH}_4\text{F} = 2\text{KF} + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} (4)$						
T, K	298	400	600	800	1000	1200
ΔH (кДж/моль)	-180,9	-183,8	-171,7	-162,1	-147,4	
ΔG (кДж/моль·К)	-319,77	-378,2	-464,5	-570,1	-659,4	
$\text{CuO} + 2\text{NH}_4\text{F} = \text{CuF}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} (5)$						
ΔG (кДж/моль·К)	32,0	4,0	-20,6	-82,1	-115,9	-145,1

температуре 302 °С сублимируется и отделяется от основной массы.



Хлорид аммония регенерируется подобно фториду аммония по реакции 4:



В качестве объекта исследований использовали модельную смесь, состоящую из семи основных минеральных оксидов: SiO_2 , Fe_2O_3 , CuO , Al_2O_3 , CaO , NiO , K_2O , TiO_2 . Смесь является универсальной моделью многих руд, металлургических и угольных шлаков. Была рассчитана термодинамическая вероятность взаимодействия некоторых оксидов с фторидом и хлоридом аммония. Результаты расчётов приведены в таблице 1 и таблице 2. Из термодинамических данных табл.1 видно, что при 600 К равновесие реакции фторирования необратимо сдвинуто в сторону образования продуктов.

После определения возможности вскрытия силикатной составляющей шлака производились исследования возможности отделения железа с помощью хлорида аммония. Термодинамика реакции хлорирования хлоридом аммония даёт неоднозначные данные о направлении процесса. Из значений энергии Гиббса следует, что в интервале 600-800К наступает термодинамическое равновесие. Однако экспериментальные данные показывают возможность протекания этих реакций, что связано с газообразным состоянием продуктов реакции, которые покидают реакционную зону и тем самым сдвигают равновесие в сторону образования продуктов.

После исследования термодинамической возможности протекания всех процессов были проведены кинетические эксперименты по определению скорости фторирования и хлорирования.

На основе экспериментальных данных построен график (рисунок 1). зависимости степени реаки-

Таблица 2. Термодинамика хлорирования оксидов хлоридом аммония

T, K	298	400	600	800	1000	1200
ΔG (кДж/моль·К)	$Fe_2O_3 + 6NH_4Cl = 2FeCl_3 + 6NH_3 + 3H_2O$					
	509,9	375,2	122,9	-118,1	-350,7	-576,6
ΔG (кДж/моль·К)	$CuO + 2NH_4Cl = CuCl_2 + 2NH_3 + H_2O$					
	-71,5	-59,5	-36,6	14,4	7,3	28,6

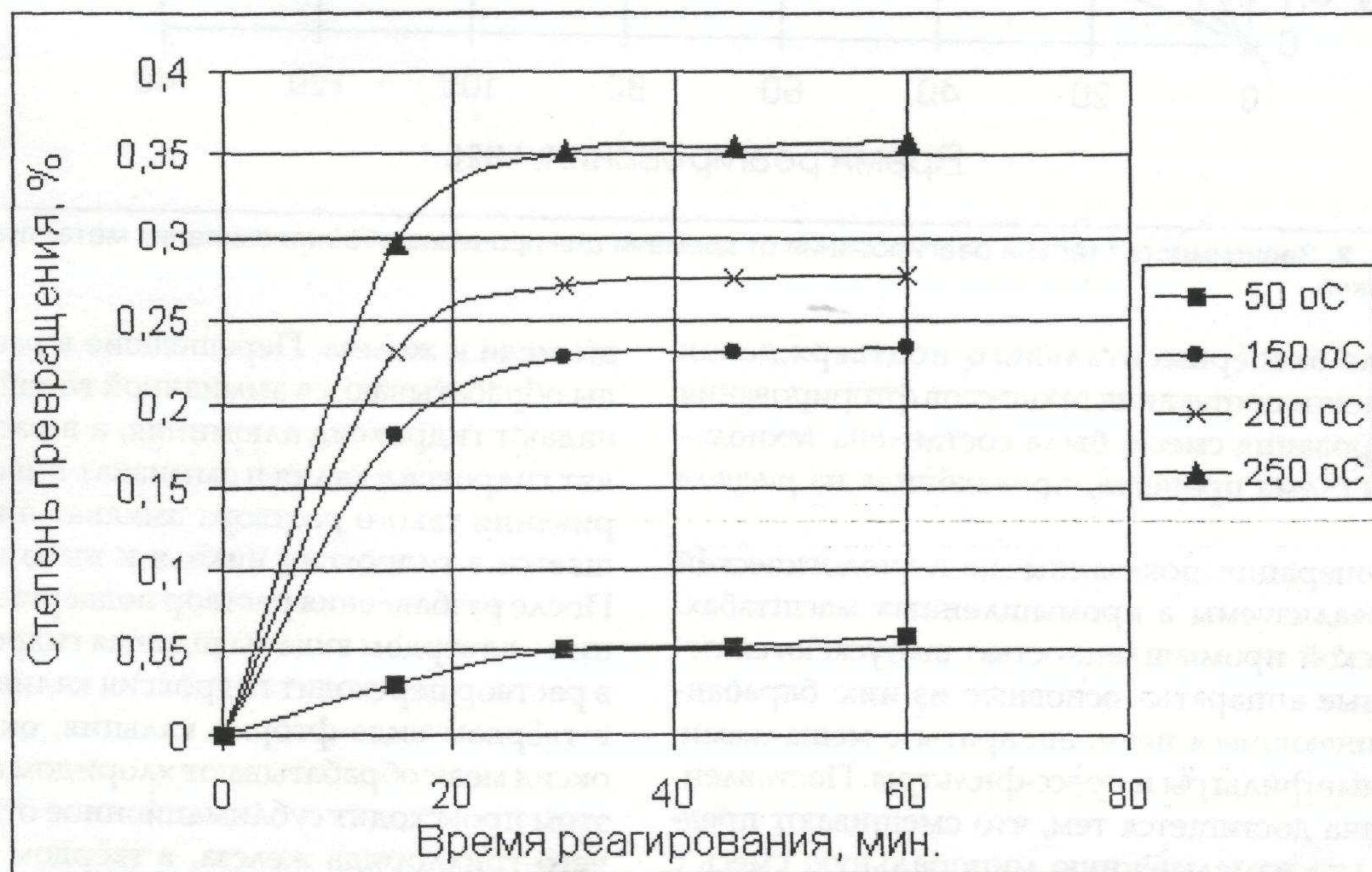


Рис 1. Зависимость степени превращения от времени для процесса взаимодействия фторида аммония с металлургическими шлаками.

рования от времени при разных температурах для процесса обескремнивания металлургических шлаков фторидом аммония по реакции (1).

После проведения экспериментов и построения кинетических кривых, осуществили математическую обработку результатов. При обработке экспериментальных данных использовали уравнение сокращающейся сферы.

Используя уравнение Аррениуса, определили, что энергии активации $E_A = 136$ кДж.

Зависимость степени превращения от времени для процесса взаимодействия фторидов аммония с металлургическими шлаками:

$$\alpha = 1 - [1 - (3,2 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-135893 / RT) \cdot t)^{1/2}]^3$$

Процесс протекает в кинетической области реагирования. Способ ускорения процесса – повышение температуры.

На рисунке 2 приведены зависимости степени реагирования от времени при разных температурах для процесса обезжелезивания металлургических шлаков по реакции 4. Обработку экспериментальных данных проводили по уравнению Яндера.

После осуществления математической обработки результатов, определили, что энергии активации для процесса обезжелезивания составила $E_A = 86$ кДж. Зависимость степени превращения от времени для процесса обезжелезивания металлургических шлаков:

$$\alpha = 1 - [1 - (3619,23 \cdot \exp(-86292 / RT) \cdot t)^{1/2}]^3$$

Процесс протекает в кинетической области реагирования. Способ ускорения процесса – повышение температуры.

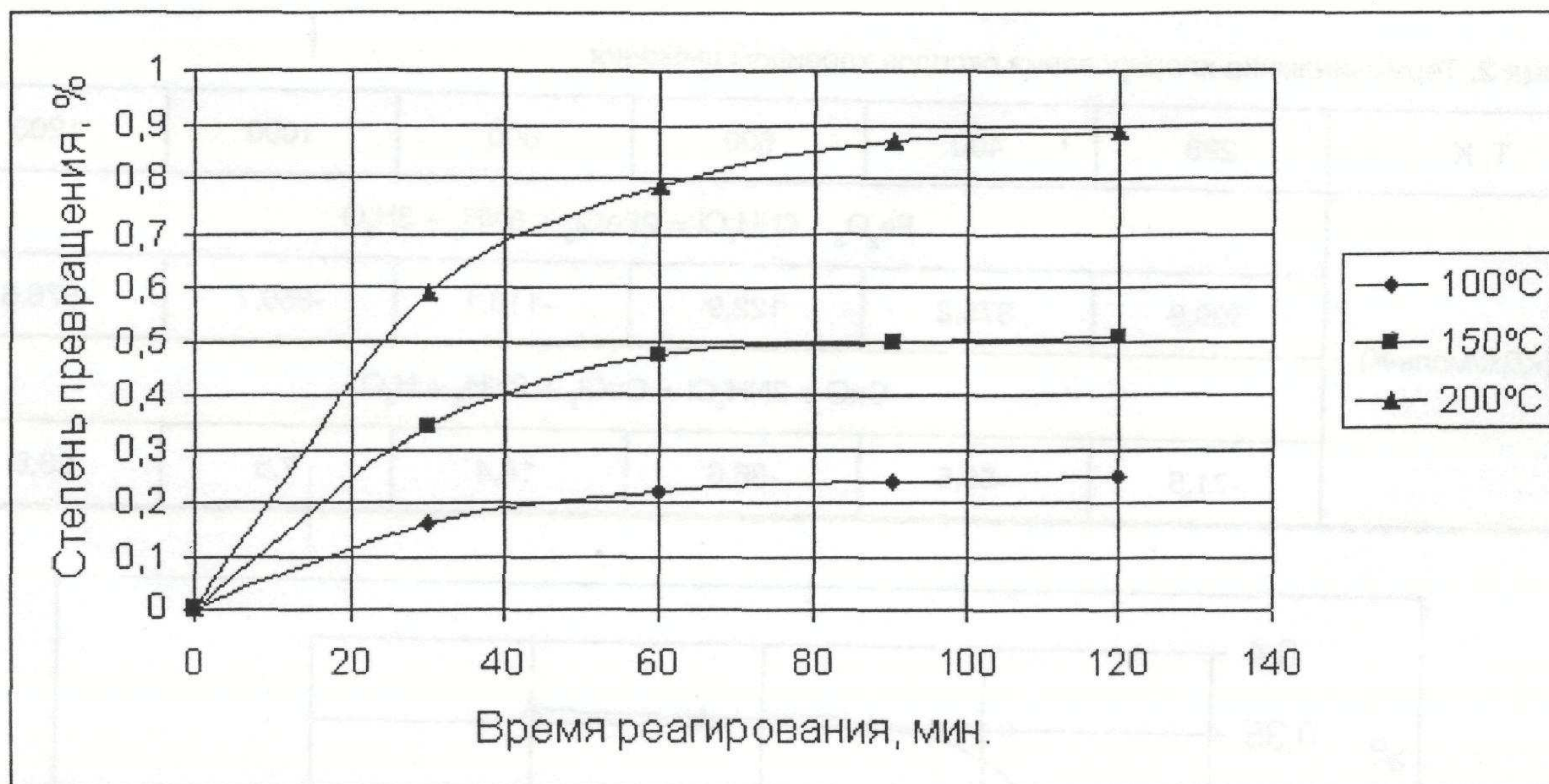


Рис. 2. Зависимость степени реагирования от времени для процесса обезжелезивания металлургических шлаков.

После экспериментального подтверждения возможности протекания процессов фторирования и хлорирования смеси, была составлена технологическая схема процесса, приведённая на рисунке 3.

Все операции, показанные на технологической карте, реализуемы в промышленных масштабах. Химической промышленностью выпускаются необходимые аппараты — основные из них: барабанные вращающиеся печи, аппараты с мешалками, вакуумные фильтры и пресс-фильтры. Поставленная задача достигается тем, что смешивают предварительно измельчённую минеральную смесь с фторидом аммония и нагревают, при температуре выше 350°C происходит сублимационное отделение летучих фторидных соединений титана и кремния. Отделённые таким образом титан и кремний разделяют методом пирогидролитиза. При обработке смеси фторидов титана и кремния водяным паром при температуре 200°C фторид титана подвергается пирогидролитизу и выпадает в виде оксида титана, гексафторосиликат аммония пирогидролитизу не подвергается и в виде газа поступает на стадию аммиачного гидролиза, где осаждается в виде оксида кремния. После отделения летучих фторидов в твёрдом остатке остаются фториды железа, меди, алюминия, кальция, никеля, и калия. Твёрдый остаток подвергается пирогидролитизу при температуре 200°C с последующим водным выщелачиванием и фильтрационным разделением пульпы. В результате проведённых операций в раствор переходят фториды никеля, калия и алюминия, в твёрдый остаток переходят фторид кальция, окси-

ды меди и железа. Перешедшие в раствор фториды обрабатываются аммиачной водой, в осадок выпадают гидроксид алюминия, а в раствор переходят гидроксид калия и аммиакат никеля. При упаривании такого раствора аммиакат никеля превращается в гидроксид никеля и выпадает в осадок. После разбавления раствор подвергается фильтрации — в твёрдом виде выделяется гидроксид никеля, в раствор переходит гидроксид калия. Оставшиеся в твёрдом виде фторид кальция, оксид железа и оксид меди обрабатывают хлоридом аммония, при этом происходит сублимационное отделение летучего трихлорида железа, в твёрдом остатке остаются хлорид меди и фторид кальция. Газообразный трихлорид железа обрабатывают аммиаком, в результате в твёрдую фракцию переходит гидроксид железа, а в раствор переходит регенерированный хлорид аммония. Оставшиеся в твёрдом виде после гидрохлорирования хлорид меди и фторид кальция подвергают водному выщелачиванию, полученную пульпу фильтруют. В раствор переходит хлорид меди, в твёрдом виде выделяется фторид кальция. Раствор хлорида меди подвергают аммиачному гидролизу для осаждения гидроксида меди и регенерации хлорида аммония.

Таким образом выполнена поставленная задача — все компоненты смеси разделены на индивидуальные элементы.

Библиография

1. <http://www.kirivenko.narod.ru>
2. <http://www.mcids.ru>
3. Т.Е. Алексеева, Т.М. Гольдина. // Теплоэнергетика. 2004. №12. — с. 29 — 33.

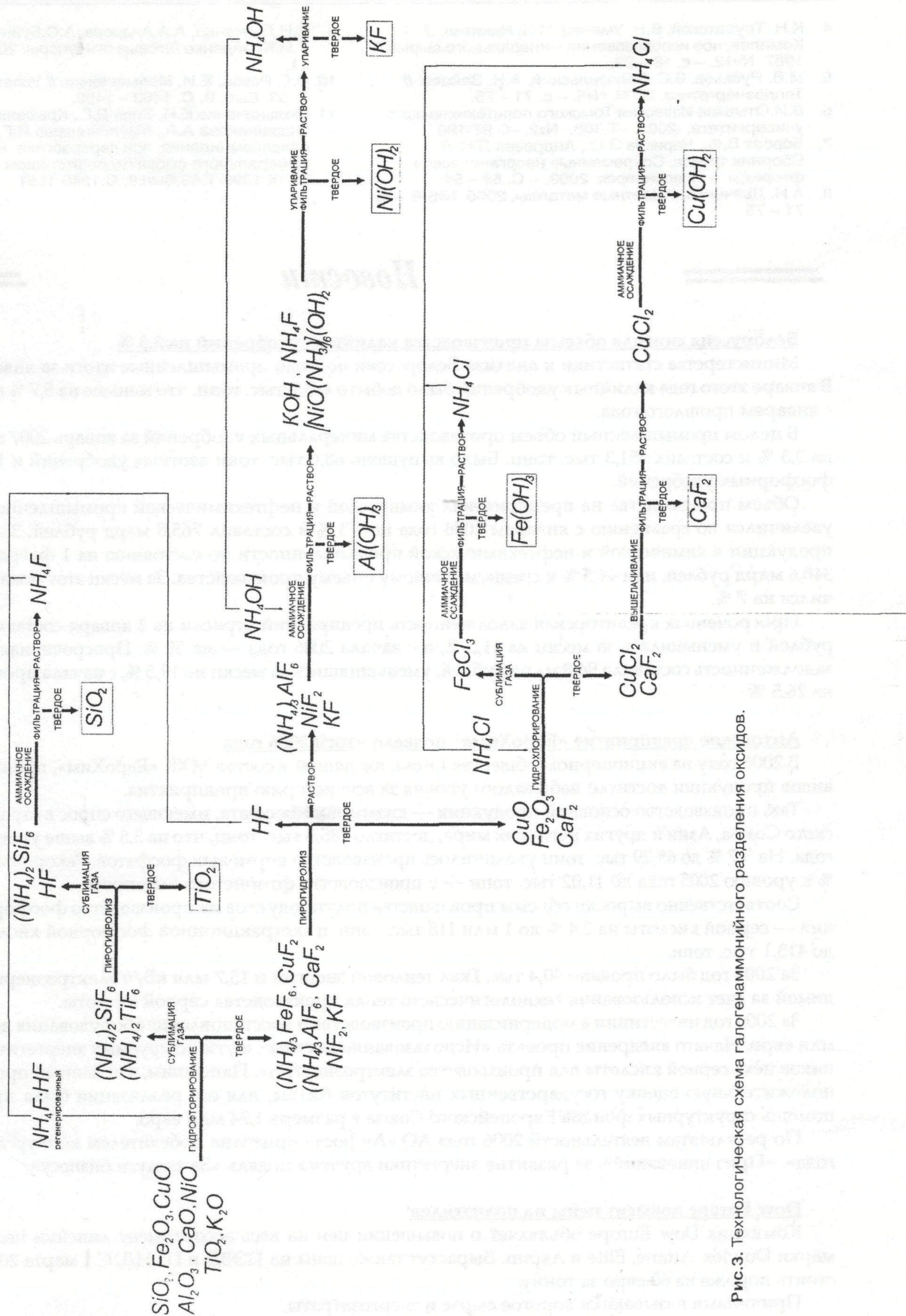


Рис.3. Технологическая схема галогенаммонийного разделения оксидов.

4. К.Н. Трубетской, В.Н. Уманец, Н.Б. Никитин. // Комплексное использование минерального сырья. 1987. №12. — с. 18 — 23.
5. М.В. Русаков, Б.С. Белосельский, А.Н. Зайцев. // Теплоэнергетика. 2003. №5. — с. 71 — 75.
6. В.И.Отмахов Известия Томского политехнического университета. -2005. —Т.308. -№2. —С.97-100
7. Борбат В.Ф., Чариков Э.О., Андреева Л.Н. // Сборник трудов. Современные неорганические фториды. — Новосибирск. 2003. — С. 52 — 54.
8. А.Н. Дьяченко. // Цветные металлы. 2005. №5-6. — с. 71 — 75.
9. А.Н.Дьяченко, А.А.Андреев, А.С.Буйновский, Р.И.Крайденко //Новые огнеупоры. 2006. №5. —с.8-11.
10. Э.Г. Раков, Е.И. Мельниченко. // Успехи химии. 1984. Т. 53. Вып. 9. С. 1463 — 1492.
11. Мельниченко Е.И, Эпов Д.Г., Крысенко Г.Ф, Овсянникова А.А., Масленникова И.Г, Процессы обескремнивания при переработке и обогащении минерального сырья гидрофторидом аммония// ЖПХ.1996-Т.69,Вып.8.-С.1248-1251

Новости

Белоруссия снизила объемы производства калийных удобрений на 3,3 %

Министерства статистики и анализа Белоруссии подвело промышленные итоги за январь 2007 года. В январе этого года калийных удобрений было добыто 465,8 тыс. тонн, что меньше на 5,7 % по сравнению с январем прошлого года.

В целом промышленный объем производства минеральных удобрений за январь 2007 года снизился на 3,3 % и составил 551,3 тыс. тонн. Было выпущено 68,6 тыс. тонн азотных удобрений и 16,9 тыс. тонн фосфорных удобрений.

Объем производства на предприятиях химической и нефтехимической промышленности в январе увеличился по сравнению с январем 2006 года на 7,3 % и составил 765,8 млрд рублей. Запасы готовой продукции в химической и нефтехимической промышленности по состоянию на 1 февраля составили 340,6 млрд рублей, или 44,5 % к среднемесячному объему производства. За месяц этот показатель увеличился на 7 %.

Просроченная кредиторская задолженность предприятий отрасли на 1 января составила 28,4 млрд рублей и уменьшилась за месяц на 11,5 %, а с начала 2006 года — на 59 %. Просроченная дебиторская задолженность составила 94,8 млрд рублей, уменьшившись за месяц на 19,5 %, с начала прошлого года — на 26,5 %.

Литовское предприятие «ЕвроХима» подвело итоги 2006 года

В 2006 году на акционерном обществе Lifosa, входящем в состав МХК «ЕвроХим», производство всех видов продукции достигло небывалого уровня за всю историю предприятия.

Так, производство основной продукции — диаммонийфосфата, имеющего спрос в странах Европейского Союза, Азии и других регионах мира, достигло 785,5 тыс. тонн, что на 3,8 % выше уровня прошлого года. На 5,7 % до 68,29 тыс. тонн увеличилось производство кормовых фосфатов. Рекордный рост — 145 % к уровню 2005 года до 11,02 тыс. тонн — у производства фтористого алюминия.

Соответственно выросли объемы производства полупродуктов на производство фосфорных удобрений — серной кислоты на 2,4 % до 1 млн 118 тыс. тонн, и экстракционной фосфорной кислоты — на 1 % до 413,1 тыс. тонн.

За 2006 год было продано 80,4 тыс. Гкал тепловой энергии и 15,7 млн кВт/ч электроэнергии, производимой за счет использования технологического тепла производства серной кислоты.

За 2006 год инвестиции в модернизацию производства и восстановление оборудования достигли 14,14 млн евро. Начато внедрение проекта «Использование местных и утилизируемых энергетических источников цеха серной кислоты для производства электроэнергии». Напомним, что данный проект получил положительную оценку государственных институтов Литвы, для его реализации была предоставлена помощь структурных фондов Европейского Союза в размере 1,74 млн евро.

По результатам деятельности 2006 года АО «Лифоса» признана победителем конкурса «Экспортер года», «Приз инноваций», за развитие энергетики вручена медаль «За заслуги бизнесу».

Dow Europe повысит цены на полиэтилен

Компания Dow Europe объявляет о повышении цен на весь ассортимент линейки полиэтилена — марки Dowlex, Attane, Elite и Aspun. Вырастут также цены на ПЭВД и ПЭНД. С 1 марта 2007 они будут стоить дороже на 60 евро за тонну.

Причинами называются дорогое сырье и энергозатраты.