

Р.И. Крайденко

ПЕРЕРАБОТКА ШЛАКА ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ МЕДНО-ПИРИТОВЫХ РУД

(Томский политехнический университет)
e-mail: kraidenko@phtd.tpu.ru

Исследованы процессы взаимодействия гидродифторида аммония с оксидами алюминия, титана, железа: определены кинетические параметры – энергия активации и константа скорости; проведены термогравиметрические исследования. Предложена и апробирована технологическая последовательность операций, позволяющая выделить из шлака обогатительной фабрики медно-пиритовых руд ценные компоненты.

Ключевые слова: оксиды, алюминий, титан, железо, гидрофторид аммония, энергия активации, константа скорости

ВВЕДЕНИЕ

В химической технологии, отвечающей современным требованиям, любой «отход производства» должен стать коммерческим продуктом, а агенты, с помощью которых производят выделение продукта, должны подвергаться регенерации. Ежегодно в России образуется около 1,6 миллиарда тонн техногенного сырья. Запасы отходов металлургических, горнодобывающих и химических производств, а также топливно – энергетического комплекса РФ составляют около 80 млрд. тонн, из которых подвергается вторичной переработке около 2 %. Основная область применения техногенного сырья – использование в качестве строительных материалов, это обусловлено их сложным строением и трудностью вскрытия. Объемы запасов техногенных месторождений сопоставимы с находящимися в эксплуатации природными месторождениями.

В районе г. Панагюрище (Болгария) складываются отходы, полученные при обогащении пиритовых медно-молибденовых и медно-пиритовых руд месторождений «Медет» и «Асарел». Общее количество шлакоотвала составляет 170 млн. т.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Считается, что при переработке сырья техногенных месторождений лучшим решением являются способы выщелачивания руд [1]. С химической точки зрения сложно переработать сырье, в основе которого лежит оксид кремния. В результате теряется много ценных компонентов. В случае применения классических сульфидных или

хлоридных способов переработки, силикатная основа минерала препятствует взаимодействию ценного компонента с реагентом.

Практически единственным реализуемым методом полного разложения силикатного техногенного сырья считается воздействие на него фтор-иона [2]. Основные фторирующие агенты – это фтористоводородная кислота, безводный фтористый водород, элементарный фтор, галогенфториды и фториды аммония. Фториды аммония – побочные продукты при промышленном использовании других фторирующих агентов. При нормальных условиях это твердое кристаллическое неагрессивное вещество, хорошо растворяющееся в воде. Расплав гидродифторида аммония – более энергичный фторирующий агент, чем безводный фтористый водород [2]. Важное преимущество использования фторидов аммония – возможность их регенерации.

В результате взаимодействия компонентов шлака с фторидом аммония получается смесь фторидов, варьируя различиями физико – химических свойств которых можно подобрать режимы для количественного разделения смеси на индивидуальные компоненты. Рентгенофлуоресцентным анализом (РФА) был определен состав шлака (таблица).

Таблица

Состав шлака
Table. Slag composition

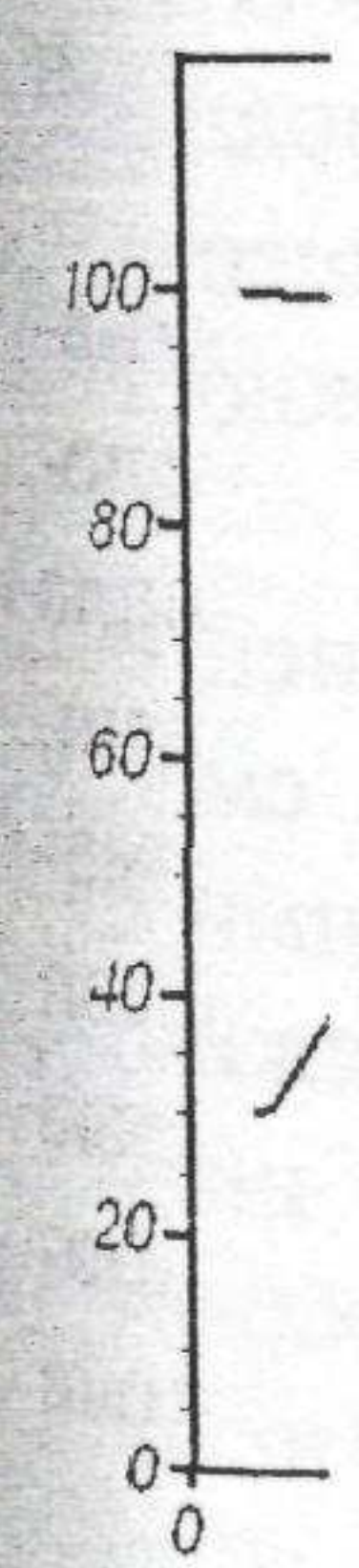
Соединение	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
Содержание, %	60	0,6	19,3	1,6
Соединение	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃
Содержание, %	3	5,6	4,3	3,8

(IV), со
компон
железа,
ность в
миния
нийным
ния с с
[2], исс
ния, тип
ТЕРМ
В

ности 1
дилось
что теп
туры [2
дифтор
можно
(IV) -
(III) - VI

(ТГА) ;
титана
Экспер
марки
мосфер

кратны
сителы
образо
талла.



ЕХО вес
Рис. 1.
ский ан

Fig. 1.
aluminu

ского

ХИМИ

CaO
1,6
Fe ₂ O ₃
3,8

Основное соединение – оксид кремния (IV), содержание которого достигает 60 %; макрокомпоненты – оксиды алюминия, калия, натрия, железа, кальция.

В рамках данной работы изучена возможность выделения оксидов кремния, железа, алюминия и титана из шлакоотвала галагеноаммонийным методом. Взаимодействие оксида кремния с фторидом аммония описано в литературе [2], исследовано взаимодействие оксидов алюминия, титана и железа с NH₄F.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Определение термодинамической вероятности протекания химических реакций производилось методом Темкина – Шварцмана, допуская, что теплоемкость веществ не зависит от температуры [3]. Установлено, что фторирование гидродифторидом аммония оксида алюминия (III) возможно выше температуры 298 К, оксида титана (IV) – выше температуры 549 К, оксида железа (III) – выше температуры 310 К.

Был проведен термогравиметрический (ТГА) анализ взаимодействия оксидов алюминия, титана и железа с гидродифторидом аммония. Эксперименты проводились на дериватографе марки SDT Q600. Скорость нагрева – 5 °/мин, атмосфера – воздух.

Для проведения эксперимента брался двукратный избыток гидродифторида аммония относительно стехиометрически необходимого для образования фтороаммонийного комплекса металла.

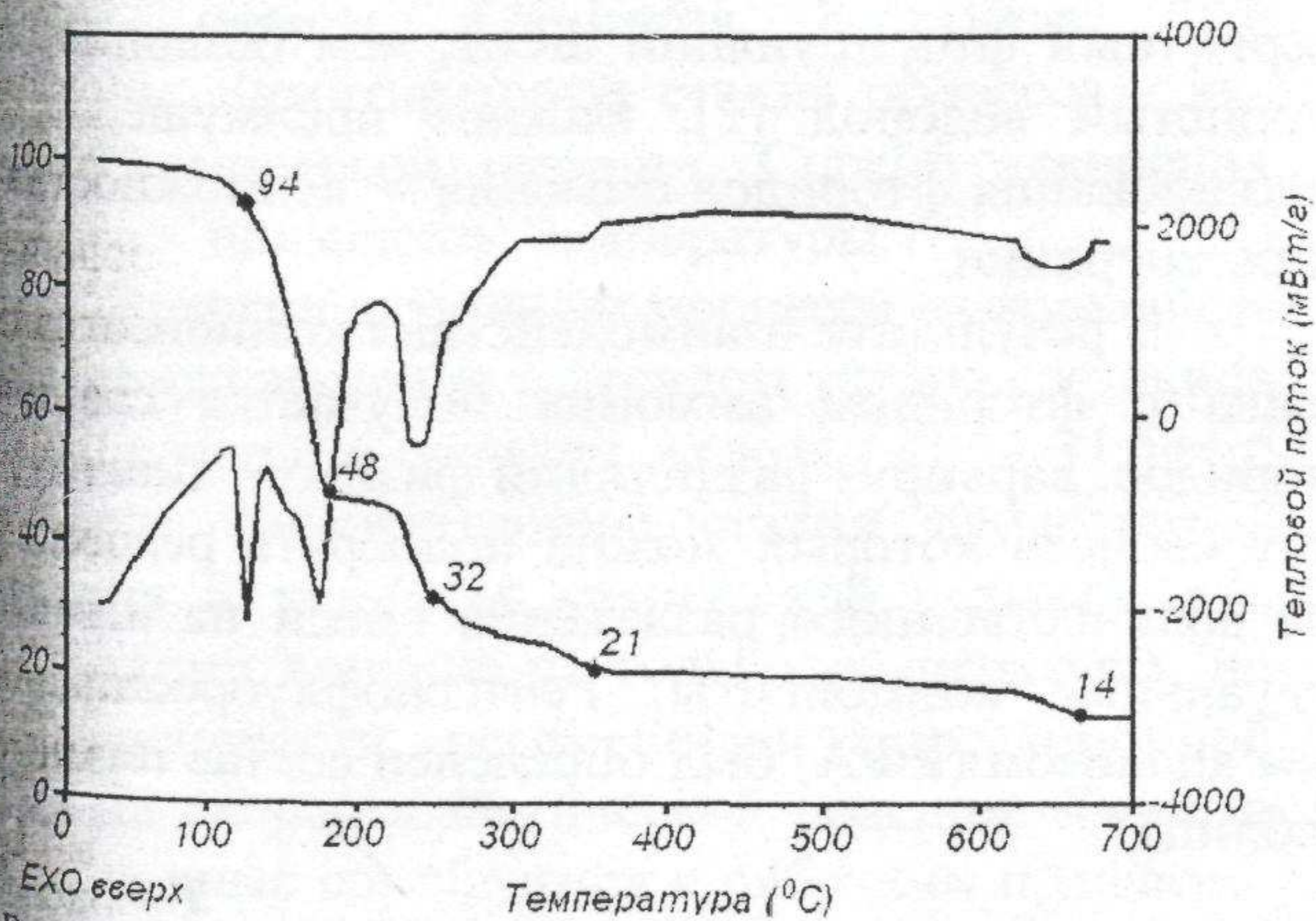


Рис. 1. Термогравиметрический и дифференциально-термический анализы взаимодействия оксида алюминия (III) с гидродифторидом аммония

Fig. 1. Thermogravimetric and differential-thermo analyses of the aluminium (III) oxide interaction with the ammonium hydrofluoride

По данным дифференциально-термического анализа (ДТА) установлено, что при тем-

пературе плавления гидродифторида аммония (126°C) происходит образование комплекса (NH₄)₃AlF₆·nNH₄F. При 182°C образуется (NH₄)₃AlF₆. При 228°C происходит разрушение комплексного фторида с образованием NH₄AlF₄, который при 354°C разлагается до AlF₃; процессы разложения протекают с выделением газообразных аммиака и фтороводорода. При 631°C происходит пиролиз фторида алюминия парами воды воздуха.

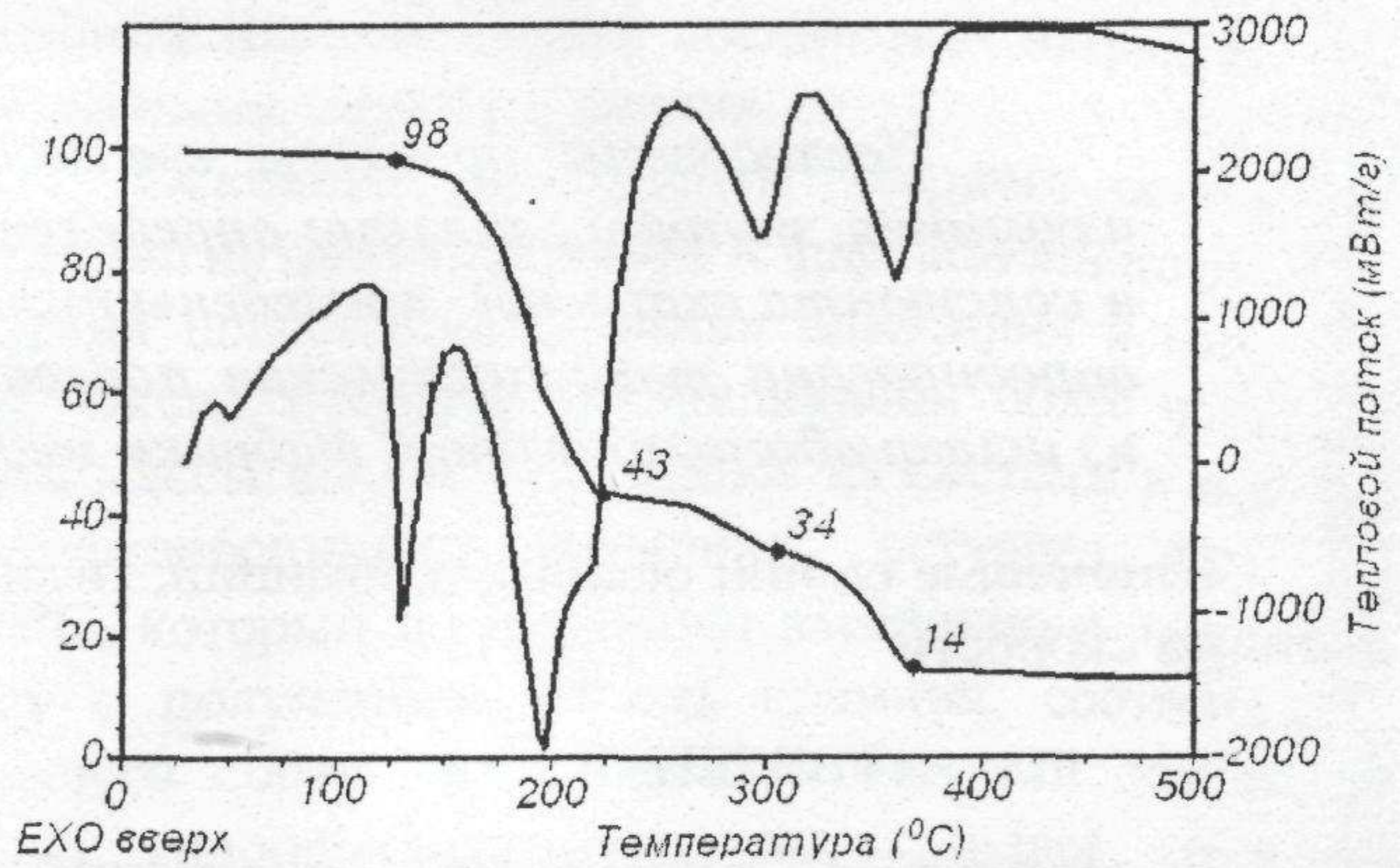


Рис. 2. Термогравиметрический и дифференциально-термический анализы взаимодействия оксида титана (IV) с гидродифторидом аммония

Fig. 2. Thermogravimetric and differential-thermo analyses of the titan (IV) oxide interaction with the ammonium hydrofluoride

Определено (рис. 2), что при температуре плавления фторида аммония образуется комплекс (NH₄)₂TiF₆·nNH₄F. При 224°C происходит разложение первоначального комплекса до (NH₄)₂TiF₆. При 305°C образуется NH₄TiF₅, который при дальнейшем нагревании разлагается до газообразных тетрафторида титана, аммиака и воды. Тетрафторид титана при 368 °C подвергается пиролизу парами воды.

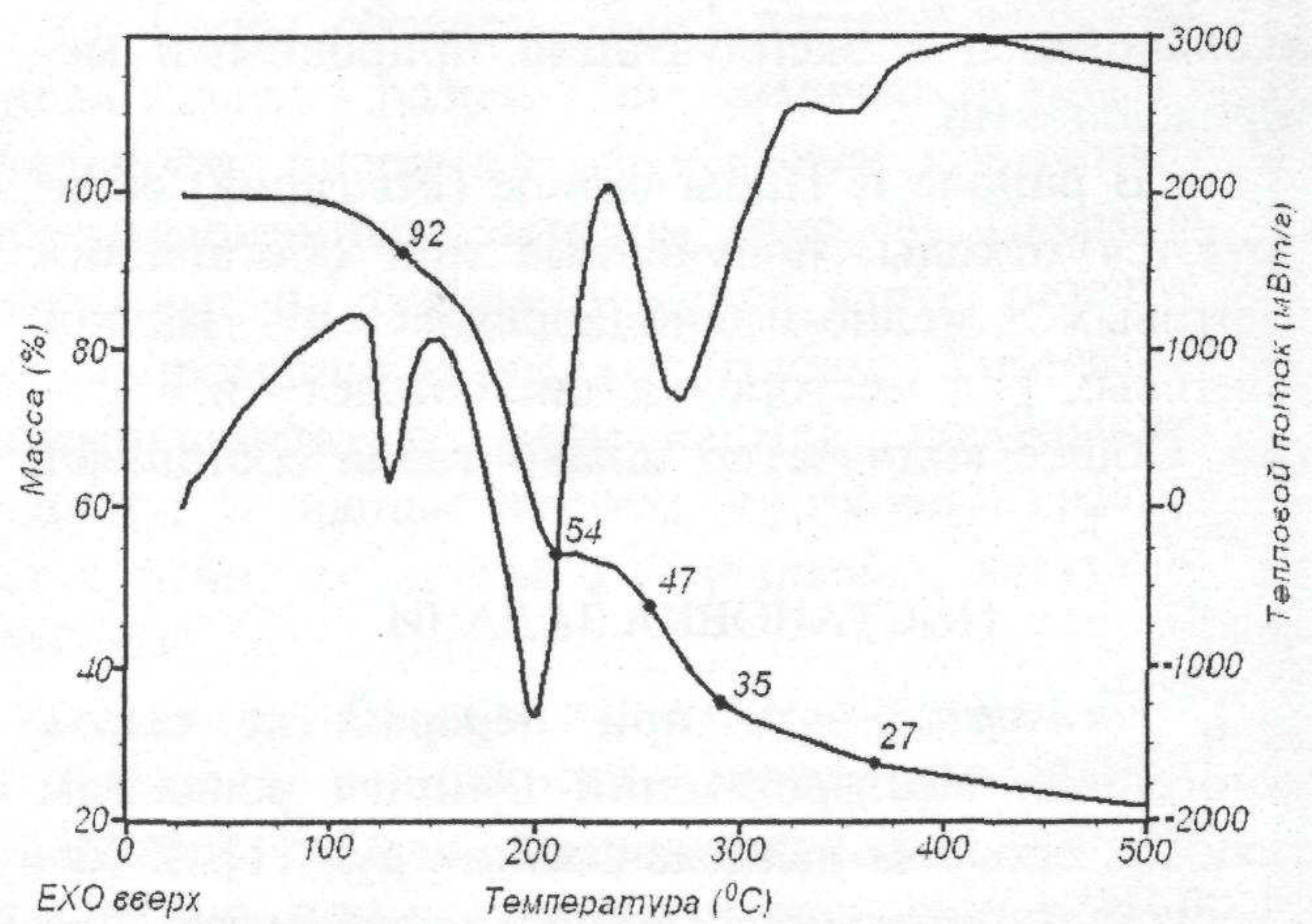
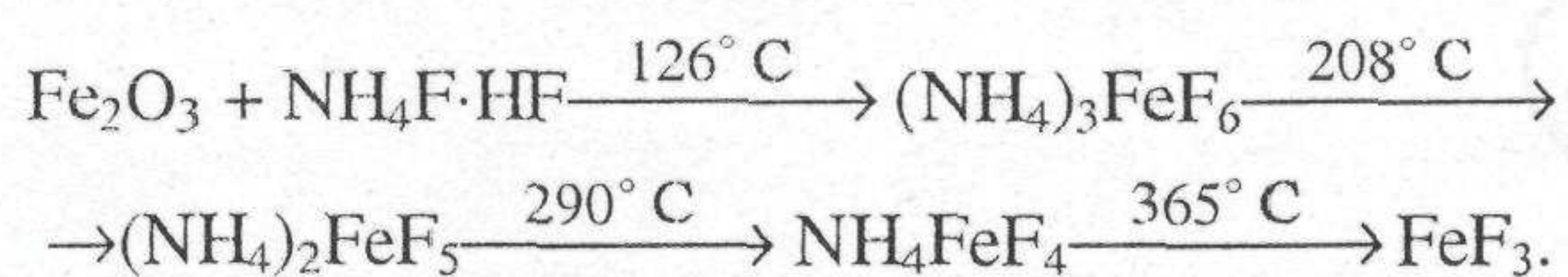
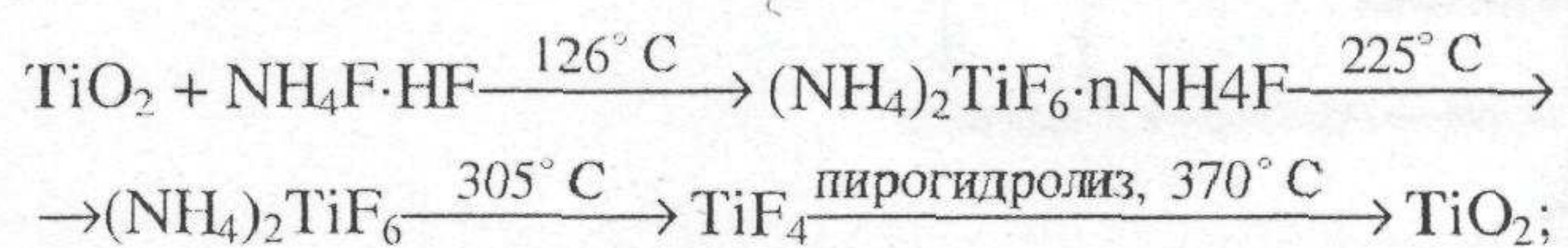
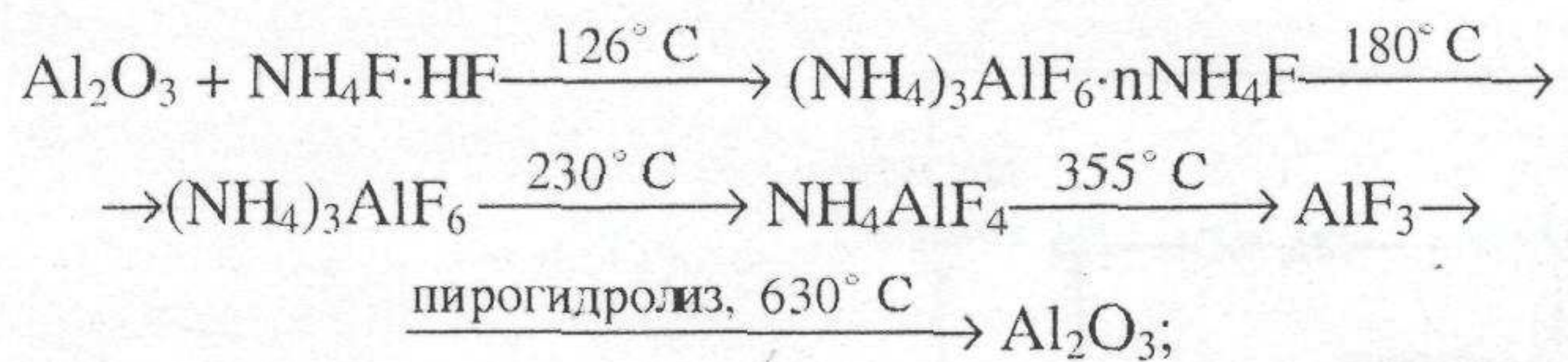


Рис. 3. Термогравиметрический и дифференциально-термический анализы взаимодействия оксида железа (III) с гидродифторидом аммония

Fig. 3. Thermogravimetric and differential-thermo analyses of the iron (III) oxide interaction with the ammonium hydrofluoride

При температуре плавления гидродифторида аммония образуется комплексный фторид $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, который при 255°C разрушается до $(\text{NH}_4)_2\text{FeF}_5$, а при 290°C – до NH_4FeF_4 . При температуре 365°C образуется трифторид железа. Далее протекает процесс пирогидролитического гидролиза фторида железа (III) парами воды воздуха.

Реакции гидрофторирования протекают с выделением тепла. Химизм гидрофторирования оксидов алюминия, титана и железа можно описать следующими последовательностями:



Кинетические параметры реакций гидрофторирования оксидов алюминия, титана и железа определяли методом непрерывного взвешивания навески реагирующей смеси при заданной температуре [4]. По убыли массы вычисляли степень превращения (α) в зависимости от времени (τ) и температуры (T), используя уравнение сокращающейся сферы: $k_i \cdot \tau = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$, где $k_i = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$, k_0 – истинная константа скорости, E_A – энергия активации. Следовательно $\alpha = 1 - (1 - k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot \tau)^3$.

Энергия активации процесса гидрофторирования оксида алюминия составила $57,6$ кДж/моль. Лимитирующая стадия процесса – кинетика химической реакции. Способ ускорения процесса – повышение температуры.

Энергия активации процесса взаимодействия фторида аммония с оксидом титана составила $39,6$ кДж/моль, с оксидом железа (III) – $31,6 \pm 1,6$ кДж/моль. Лимитирующие стадии процессов – диффузия и кинетика химической реакции, что предполагает влияние не только температуры, но и интенсивности перемешивания реакционной массы на скорость химической реакции. Кинетические данные согласуются с работами предшественников в области гидрофторирования оксидов металлов [5, 6].

ЛАБОРАТОРНАЯ АПРОБАЦИЯ

Исходный шлак сушился и просеивался для удаления фракции более $0,25$ мм. От основной массы сырья отделялась магнитная фракция – оксид железа и диоксид титана (титаномагнетит,

содержащий около 20% оксида титана и 80% оксида железа (III)). Они направлялись на стадию фтороаммонийной переработки, основанной на том, что фторид титана является летучим соединением выше 280°C , фторид железа при данной температуре остается в твердом виде.

Были проведены исследования на обогатимость шлака методом флотации; в качестве пенообразователя применялось сосновое масло. В результате экспериментов установлена возможность удаления из шлака соединений натрия, калия, кальция, железа и магния.

Основные компоненты твердого остатка после магнитной сепарации и флотационного разделения шлака – соединения алюминия и кремния. Оксид кремния, составляющий более половины массы шлака, выводился из системы в виде гексафторосиликата аммония, летучего выше 320°C , который подвергается аммиачному гидролизу с получением оксида кремния, соответствующего сорту «Белая сажа». Твердый остаток после гидрофторирования представляет собой фторид алюминия. Рентгенофлуоресцентный анализ оксида кремния (IV) показал соответствие полученного продукта сорту «Белая сажа», а для фторида алюминия (III) – соответствие полученного продукта ТУ 6-09-1122-76. Содержание фторида алюминия составило 99 %, основная примесь – фторид меди (0,16 %).

В результате проведения лабораторных исследований были определены основные стадии переработки исследуемого материала: 1) сушка и просев материала; 2) магнитное отделение титаномагнетитовой фракции; 3) разделение оксида титана и оксида железа; 4) выделение с последующим разделением соединений кремния и алюминия.

Таким образом, была достигнута поставленная задача – разработана химическая последовательность операций переработки шлакоотвала фтороаммонийным методом (рис. 4). 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.

Таким образом, термодинамические расчеты показали возможность проведения реакций гидрофторирования гидродифторидом аммония оксидов алюминия, титана, и железа при 600 К. По данным термогравиметрии, образование фторидов алюминия, титана, железа протекает через стадии образования фтороаммонийных комплексов, которые последовательно разлагаются.

Руда
Al³⁺, Si⁴⁺,
Cu²⁺, N
K⁺, Ca
Fe³⁺, M
100 000

Рис. 4. Т

Fi

мени д
алюмиг

$\alpha = 1 -$
фторид

$\alpha = 1 -$

рирова

тельнс
шлака

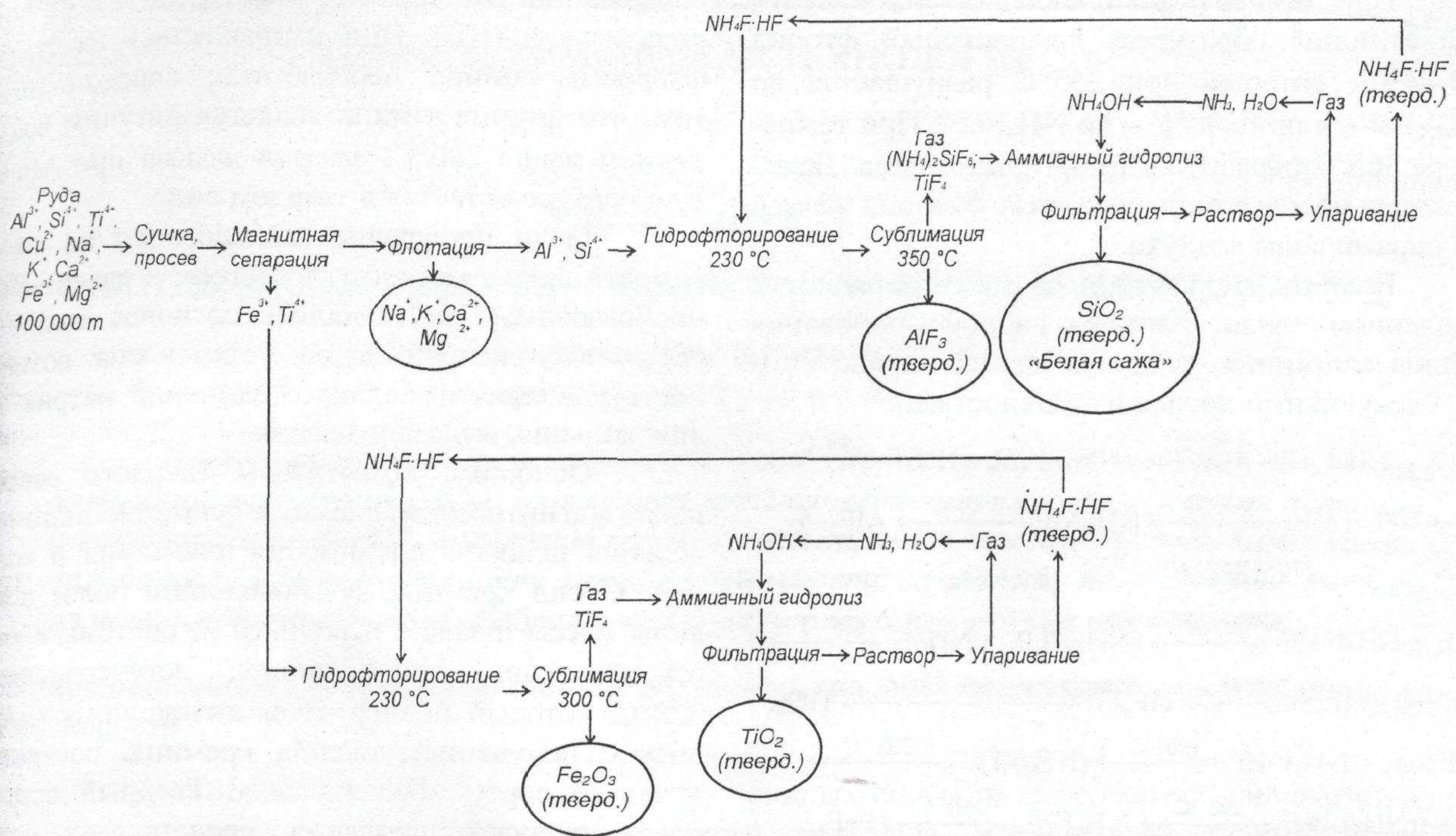


Рис. 4. Технологическая карта процесса выделения оксидов кремния, титана, железа и фторида алюминия фтороаммонийным методом

Fig. 4. The process list of obtaining oxides of silica, titanium, iron and ammonium fluoride by fluorine-ammonia method

Зависимость степени превращения от времени для процесса гидрофторирования оксида алюминия описывается следующим уравнением:

$$\alpha = 1 - \left(1 - 74,3 \cdot e^{-\frac{57600}{8,31T} \cdot \tau} \right)^3$$

для процесса гидрофторирования оксида титана – уравнением:

$$\alpha = 1 - \left(1 - 1,29 \cdot e^{-\frac{39600}{8,31T} \cdot \tau} \right)^3$$

для процесса гидрофторирования оксида железа $\alpha = 1 - \left(1 - 0,2 \cdot e^{-\frac{31600}{8,31T} \cdot \tau} \right)^3$.

Предложена технологическая последовательность фтороаммонийного цикла переработки шлака обогатительной фабрики переработки мед-

но-пиритовых руд с выделением в отдельные фракции оксида кремния (IV), оксида титана (IV), оксида железа (III) и фторида алюминия (III).

ЛИТЕРАТУРА

1. Борбат В.Ф. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. Вып. 5. С. 86 – 90.
2. Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. М.: Изд-во МХТИ им. Менделеева. 1990. 162 с.
3. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа. 1999. 527 с.
4. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир. 1972. 554 с.
5. Куляко Ю.М., Раков Э.Г., Судариков Н.Б., Братишко В.Д. // Труды МХТИ им. Менделеева. 1969. Вып. 60. С. 103 – 106.
6. Андреев А.А., Дьяченко А.Н. // Химическая технология. 2008. № 12. С. 610 – 613.

Кафедра химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов