

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Кокоева Н.Б., Свистунов Н.В., Алкацева В.М.* // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2008. № 1. С. 14.
2. *Кокоева Н.Б., Алкацева В.М.* // Там же. 2009. № 1. С. 43.
3. *Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П.* Свойства неорганических соединений: Справочник. Л.: Химия, 1983.
4. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971.
5. *Лоскутов Ф.М., Подольская Р.Я.* // Цв. металлы. 1949. № 2. С. 40.
6. *Лоскутов Ф.М.* Металлургия свинца. М.: Металлургия, 1965.
7. *Forward F.A., Velman H.J.* // Metals. 1959. Vol. 11, № 12. P. 836.
8. *Полянский Н.Г.* Аналитическая химия элементов. Свинец. М.: Наука, 1986.
9. *Карелов С.В., Анисимова О.С., Мамяченков С.В., Сергеев В.А.* // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2008. № 2. С. 20.
10. *Черняк А.С.* Процессы растворения: выщелачивание, экстракция. Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1998.
11. Пат. 2131473 (РФ). Способ кондиционирования свинецсодержащего материала перед плавкой / Т.М. Хафизов, А.В. Волынчук, К.А. Плеханов и др. 1999.
12. *Глазунова Г.В., Позднякова Н.Н., Грейвер Т.Н.* и др. // Цв. металлы. 2004. № 12. С. 102.
13. *Ермаков М.Н., Ловчиков В.С.* // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1970. № 4. С. 161.
14. *Ситтиг М.* Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов. М.: Металлургия, 1985.
15. *Тер-Оганесянц А.К., Грабчак Э.Ф., Анисимова Н.Н.* и др. // Цв. металлы. 2006. № 11. С. 27.
16. *Миронкина Н.В., Рюмин А.И., Соркинова Г.А.* // Там же. 2009. № 7. С. 48.

УДК 669.2.02.09; 66.062.3

## КОМПЛЕКСНАЯ ФТОРИДНАЯ ПЕРЕРАБОТКА КИАНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

© 2014 г. **В.С. Римкевич, А.А. Пушкин, И.В. Гиренко, Т.Ю. Еранская**

Институт геологии и природопользования (ИГиП) ДВО РАН, г. Благовещенск

Статья поступила в редакцию 15.11.12 г., доработана 18.01.13 г., подписана в печать 24.01.13 г.

Теоретически и экспериментально изучены физико-химические процессы фторидной переработки кианитовых концентратов под действием дополнительных реагентов в интервалах температур 20–550 °С и времени выдержки 0,12–4,5 ч. Выявлены оптимальные условия спекания исходного сырья с гидродифторидом аммония, сублимации гексафторосиликата аммония, образования фторида алюминия, глинозема и синтеза наночастиц аморфного кремнезема. Определены термодинамические и кинетические параметры прохождения химических реакций. В результате проведенных исследований разработан фторидный способ получения глинозема из кианитовых концентратов с комплексным извлечением других полезных компонентов.

**Ключевые слова:** кианитовые концентраты, комплексная переработка, гидродифторид аммония, глинозем, фторид алюминия, полезные компоненты, фторидный способ.

**Римкевич В.С.** – канд. геол.-минер. наук, ст. науч. сотр., зав. лабораторией наукоемких технологий переработки минерального сырья ИГиП ДВО РАН (675000, Амурская обл., г. Благовещенск, пер. Релочный, 1). Тел.: (4162) 52-23-36. Факс: (4162) 22-53-25. E-mail: vrimk@yandex.ru.

**Пушкин А.А.** – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. ИГиП ДВО РАН. Тел.: (4162) 33-35-94. E-mail: pushkin@ascnet.ru.

**Гиренко И.В.** – вед. технолог ИГиП ДВО РАН. Тел.: (4162) 33-54-30. E-mail: girenko@inbox.ru.

**Еранская Т.Ю.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. ИГиП ДВО РАН. Тел.: (4162) 33-35-94. E-mail: taerta@mail.ru.

There was by theory and experimentally examined physicochemical process of fluoride treatment of kyanite concentrates under action of additional reagents in the range of temperature from 20 to 550 °C and holding time 0,12–4,5 h. There was discovered optimal conditions of feed stock sintering with ammonium bifluoride, sublimation of ammonium hexafluorsilicate, generation of aluminium fluoride and alumina, as well as silica nano particles synthesis. There were defined thermodynamic and kinetic parameters of chemical reactions. As consequence of carrying out investigations was developed fluoride method of alumina receiving from kyanite concentrates with complex recovery of other useful components.

**Keywords:** kyanite concentrates, integrated treatment, ammonium bifluoride, alumina, aluminium fluoride, useful components, fluoride method.

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время Российская Федерация занимает второе место в мире (после КНР) по производству первичного технического алюминия. Но российская алюминиевая промышленность испытывает дефицит глинозема, который при имеющихся объемах производства алюминия не может быть решен за счет отечественных бокситов и низкокачественного небокситового сырья: нефелиновых руд, синныритов, анортозитов и др., а также ввиду отсутствия эффективных и экономически рентабельных технологий их переработки. Потенциальным видом сырья для производства глинозема и алюминия остаются каолиновые концентраты, но они отличаются низким качеством (содержание  $Al_2O_3$  — до 37 мас.%) и относительно небольшими запасами для создания крупномасштабного производства. Большими перспективами обладают концентраты из андалузит-кианит-силлиманитовых руд, количество глинозема в которых достигает 59,0–62,7 мас.%, тем более что разведанные запасы вышеуказанных руд превышают запасы бокситов и нефелиновых руд [1]. Технология обогащения андалузит-силлиманитовых руд включает гравитацию, флотацию, электромагнитную и электрическую сепарацию, но наиболее эффективными являются комбинированные методы.

Месторождения андалузит-кианит-силлиманитовых руд равномерно распределены на территории России и находятся в экономически развитых районах: Кольский полуостров, Карелия, Урал, Красноярский край, Республика Тыва и др. В Амурской области общие прогнозные ресурсы этих руд составляют 1686,11 млн т. Интерес к проявлениям андалузит-кианит-силлиманитовых руд возрастает в связи с тем, что они локализованы в полосе, примыкающей к трассе БАМ. Это резко улучшает экономические условия районов распространения этих руд и позволяет рассматривать их как базу небокситового сырья для промышленного освоения [2].

Цель настоящей работы — изучение процессов комплексной переработки кианитовых концентратов и разработка фторидного способа для извлечения глинозема, фторида алюминия, наночастиц аморфного кремнезема и других полезных компонентов, который обеспечивает малоотходное и экологически безопасное промышленное производство.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Объектами исследования являлись кианитовые концентраты состава, мас. %:  $SiO_2$  — 36,63;  $Al_2O_3$  — 62,50;  $Fe_2O_3$  — 0,24;  $TiO_2$  — 0,10; CaO, MgO — не обнаружены;  $Na_2O$  — 0,11;  $K_2O$  — 0,09; ППП — 0,40 из кианит-биотит-гранатовых сланцев и гнейсов Чимчанского месторождения (Амурская обл.) и кианитовые концентраты состава, мас. %:  $SiO_2$  — 37,25;  $Al_2O_3$  — 59,65;  $Fe_2O_3$  — 0,32;  $TiO_2$  — 0,49; CaO — 0,29; MgO — 0,34;  $Na_2O$  — 0,61;  $K_2O$  — 0,35; ППП — 0,50 из кианит-мусковит-гранатовых сланцев Егустинского рудопоявления (Челябинская обл.). В опытах использовался измельченный материал размерами менее 0,001 см.

Комплексная переработка кианитовых концентратов, состоящих в основном из минерала кианита ( $Al_2[SiO_4]O$ ), осуществлялась с применением гидрофторида аммония ( $NH_4HF_2$ ) марки ЧДА. В нормальных условиях он представляет собой кристаллическое вещество, которое, в отличие от других фторирующих реагентов (фтор, фтористый водород, плавиковая кислота), не представляет существенной экологической опасности для приготовления реакционных смесей, но при нагревании становится более энергичным реагентом, чем газообразный фтор [3]. Температура плавления гидрофторида аммония составляет 126,8 °C, температура разложения — 238 °C.

Исходные компоненты, взятые в заданных соотношениях, тщательно растирали и помещали в

тефлоновые, стеклоглеродные или платиновые контейнеры — чашки или тигли. Величина навесок составляла от 5 до 40 г. Опыты проводили в универсальном никелевом (марки НП-2) реакторе, в котором термически обрабатывали реакционные смеси при температурах 100—550 °С в течение 0,12—4,5 ч. Изолированная рабочая зона реактора обеспечивала восстановительные условия экспериментов; инертные условия достигались подачей в рабочую зону инертных газов — азота или аргона, окислительные — подводом перегретого («сухого») водяного пара. Поглощение газообразного аммиака происходило в сосуде с водой. Разделение и сбор летучих компонентов, образующихся при термической обработке, осуществляли в двухзонном конденсаторе специальной конструкции, которая позволяла в первой зоне улавливать гексафторосиликат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , а во второй — конденсировать  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  или фторид аммония ( $\text{NH}_4\text{F}$ ). Собранный фторид аммония направляли в лабораторный выпариватель-кристаллизатор, где происходила кристаллизация  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ; синтез наночастиц аморфного кремнезема осуществляли в гидролизном аппарате. Все аппараты изготовлены из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т и фторопласта.

Исходное сырье, промежуточные фазы и конечные продукты изучали рентгенофазовым (минидифрактометр РД-10 ЭФА), эмиссионно-спектральным (спектрограф СТЭ-1), электронно-микроскопическим (электронный микроскоп GSM-6390 LV GEOL) и химическими методами анализов, применяемыми в Аналитическом центре минералого-геохимических исследований ИГиП ДВО РАН. Термогравиметрические исследования выполняли на приборе «СТА 449С Jupiter» в платиновых тиглях с крышкой при скорости нагревания 5—10 °С/мин (исходные навески 0,10—0,15 г). Расчеты термодинамических параметров, констант скорости и энергии активации химических реакций осуществляли с использованием программ, разработанных нами на основе приложения «Microsoft Access 2007».

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перед проведением экспериментальных работ был выполнен термодинамический расчет вероятности протекания реакций спекания кианитового концентрата с гидродифторидом аммония, сублимационного отделения летучего  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  с образованием фторида алюминия или глинозема, а так-

же процессов гидролиза с получением наночастиц аморфного кремнезема и восстановления  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Из таблицы видно, что с повышением температуры значения изменений энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) для реакций (1)—(3) и (8) уменьшаются и эти реакции идут в сторону образования конечных продуктов, а реакции взаимодействия (4)—(7) происходят в температурном интервале 25—200 °С.

На основании полученных экспериментальных данных по убыли массы навесок за определенные промежутки времени при заданных температурах и по результатам химических анализов на элементы в продуктах реакций вычисляли кинетические параметры процессов — константы скоростей и энергии активации.

Необходимую для дальнейших расчетов степень образования продуктов реакций определяли по формуле  $\alpha = m/m_{\text{расч}}$ , где  $m$  — масса образовавшегося продукта,  $m_{\text{расч}}$  — теоретически возможное его количество. Для нахождения константы скорости использовали топохимическое уравнение Ерофеева—Авраами, которое подвергали линеаризации методом двойного логарифмирования и далее обрабатывали методом наименьших квадратов. Энергию активации вычисляли по уравнению Аррениуса методом наименьших квадратов по линеаризованной форме этого уравнения. Ошибки при расчетах кинетических параметров не превышают 5,5 отн. %.

При смешивании кианитовых концентратов с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  в стехиометрическом отношении 1,0 : 3,1 образуется вязкая масса, и реакция фактически начинается при комнатной температуре с выделением воды. Взаимодействие при спекании описывается реакцией (1) (см. таблицу), которую проводили в температурном интервале  $t = 100\div 200$  °С при времени выдержки  $\tau = 0,25\div 4,5$  ч. С учетом энергии активации ( $E_a = 27,4$  кДж/моль) и константы скорости реакции ( $K_c = 0,013127$  мин<sup>-1</sup> при  $t = 200$  °С) процесс протекает в кинетической области; способ его ускорения — повышение температуры. При температурах выше температуры плавления  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  взаимодействие происходит с максимальной скоростью, и при  $t = 200$  °С за 3,5 ч достигается оптимальное выделение аммиака, равное 99 % от теоретически возможного. Выделяющийся газообразный аммиак улавливали в сосуде с водой с образованием аммиачной воды (реакция (5)), которая поступала на стадию гидролиза  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ .

По данным рентгенофазового анализа (РФА) полученный порошкообразный спек состоит из

**Расчетные значения изменений энергии Гиббса химических реакций фторирования кианитового концентрата**

№ реакции	$\Delta G_T^0$ , кДж, при $t$ , °C					
	25	100	200	300	400	500
(1)	$\text{Al}_2\text{SiO}_5 + 9\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{NH}_3\uparrow + 5\text{H}_2\text{O}\uparrow$ -316,7   -350,4   -395,3   -440,2   -485,1   -530,0					
(2)	$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 = \text{AlF}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\uparrow + 3\text{NH}_3\uparrow + 3\text{HF}\uparrow$ 293,7   211,7   109,3   6,8   -109,3   -225,4					
(3)	$2(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\uparrow + 6\text{NH}_3 + 12\text{HF}\uparrow$ 744,2   553,1   298,1   43,3   -211,7   -466,6					
(4)	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 4\text{NH}_4\text{OH} = \text{SiO}_2\uparrow + 6\text{NH}_4\text{F} + 2\text{H}_2\text{O}$ -48,7   -19,1   20,3   59,7   99,2   138,6					
(5)	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH}$ -9,2   -1,2   22,1   45,2   68,5   91,8					
(6)	$\text{NH}_3 + \text{HF} = \text{NH}_4\text{F}$ -39,1   -23,3   -2,1   19,1   40,3   61,4					
(7)	$\text{NH}_3 + 2\text{HF} = \text{NH}_4\text{HF}_2$ -45,8   -32,4   -14,7   3,0   20,8   38,5					
(8)	$2\text{NH}_4\text{F} = \text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{NH}_3\uparrow$ 0,5   -12,0   -28,7   -45,4   -62,1   -78,8					

смеси гексафтороалюмината ((NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) и гексафторосиликата аммония. Результаты наших исследований по влиянию фторирующего реагента (15 % от стехиометрии) на выход смеси фтораммониевых солей показали, что оптимальным является расчетное стехиометрическое отношение 1,0 : 3,1. Если это соотношение меньше, например 1,0 : 2,65, то выход целевых продуктов снижается до 70 мас.%; при большем соотношении (1,0 : 3,55) он достигает 99 мас.%, однако при этом выделяется повышенное количество аммиака и NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> расходуется не полностью.

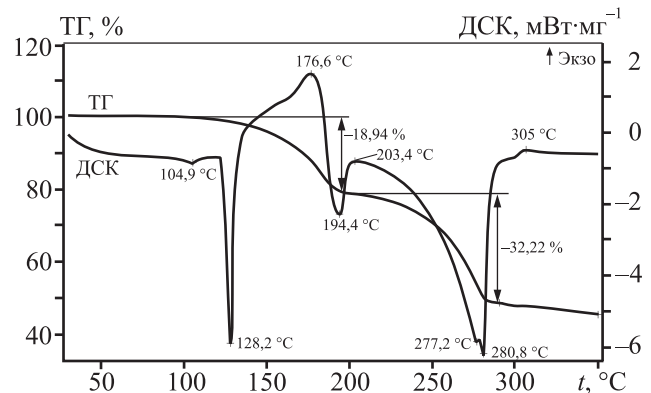
Термическая обработка полученного в оптимальных условиях порошкообразного спека при  $t = 350\text{--}550$  °C в восстановительных или инертных условиях приводит к образованию фторида алюминия (в таблице реакция (2)), а в окислительных условиях с продувкой водяным паром — глинозема (реакция (3)). В результате термической обработки при  $t >$

$>300$  °C происходит сублимация летучего (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, что согласуется с выводами авторов [4, 5].

На рис. 1 приведена термограмма взаимодействия кианитового концентрата с NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>. Видно, что реакция (1) начинает интенсивно протекать при  $t = 128,2$  °C (выше температуры плавления NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>), после чего происходит разложение профторированных компонентов с образованием смеси фаз (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. На термогравиметрической кривой (см. рис. 1) отмечен эндотермический эффект при 194,4 °C. Потеря массы составляет 18,94 %, что находится в соответствии с расчетными данными (17,67 %) по потерям воды и аммиака для реакции (1). Затем начинается образование летучего (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> при  $t > 203,4$  °C, и сублимация преобладает при  $t > 280,8$  °C. Эндоеффект 277,2 °C соответствует началу образования фторида алюминия (реакция (2)), и по данным РФА в нелетучем осадке находится  $\gamma$ -AlF<sub>3</sub>.

Процесс образования фторида алюминия характеризуется низкой энергией активации ( $E_a = 9,7$  кДж/моль) и высокой константой скорости ( $K_c = 0,024583$  мин<sup>-1</sup> при  $t = 550$  °C). По экспериментальным данным температура 550 °C является наиболее благоприятной для обескремнивания кианитовых концентратов в восстановительных или инертных условиях. Рассчитанное теоретическое количество нелетучего осадка, состоящего из фторида алюминия и примесей, достигается за 25 мин.

По данным РФА и химического анализа примесные соединения (Fe, Na, K и др.) при сублимации в восстановительных условиях образуют простые фториды, которые остаются в нелетучем осадке. Растворимые в воде фториды щелочных металлов



**Рис. 1.** Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) взаимодействия кианитового концентрата с NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>

(NaF и KF) удаляются обработкой нелетучего осадка водным раствором, а фториды железа, кальция и магния ( $\text{FeF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$  и  $\text{MgF}_2$ ) — путем кипячения в водном растворе или под воздействием кислот. По содержанию основного компонента ( $\text{AlF}_3$ ) фторид алюминия соответствует высшему сорту. Он широко применяется в качестве компонента электролитического расплава при электролизе алюминия, для получения криолита, флюсов, эмалей и других целей.

По сравнению с каолиновыми концентратами [6] процесс спекания кианитовых концентратов с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (реакция (1)) характеризуется сопоставимыми значениями констант скоростей и немного меньшей энергией активации, а термическая обработка (реакция (2)) — более низкими значениями констант скоростей и большей энергией активации. В нелетучем осадке после термической обработки порошкообразного спека кианитовых концентратов содержится 29,2 мас.%  $\text{AlF}_3$ , а для каолиновых концентратов — 21,3 мас.%  $\text{AlF}_3$ .

Летучий  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  улавливается в первой зоне конденсатора, а пары  $\text{NH}_3$  и  $\text{HF}$ , выделяющиеся в результате разложения фтораммониевых солей, взаимодействуют между собой во второй зоне конденсатора с образованием фторида аммония  $\text{NH}_4\text{F}$  (реакция (6)) или  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (реакция (7)). При слабом кипячении водного раствора  $\text{NH}_4\text{F}$  кристаллизуется гидрофторид аммония (реакция (8)), который поступает в начало технологического процесса.

По данным эмиссионного спектрального анализа гексафторосиликат аммония имеет высокую химическую чистоту — содержание металлических примесей не превышает  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  мас.% (Al, Fe, Mg, Ca и др.). Повторная сублимационная очистка позволяет получить  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  с содержанием вредных примесей менее  $10^{-6}$ – $10^{-8}$  мас.% [7]. Гексафторосиликат аммония широко используют в химической, деревообрабатывающей, пищевой и других отраслях промышленности.

Из водного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  путем электролиза извлекается аморфный кремний [8], а при взаимодействии водного раствора гексафторосиликата аммония (3–33 мас.%  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ) с аммиачной водой (реакция (4)) при  $t = 20\div 90$  °C и  $\text{pH} = 8\div 9$  образуются наночастицы аморфного кремнезема высокой химической чистоты [7]. Средний размер наночастиц составляет 17–89 нм, удельная поверхность — 92–508  $\text{м}^2/\text{г}$  и удельный объем пор —

0,096–0,225  $\text{см}^3/\text{г}$ . Спектральный анализ порошков аморфного кремнезема подтверждает наличие в них минимального количества вредных примесей ( $<10^{-4}$  мас.%); на дифрактограммах наблюдается рентгеноаморфное гало с отсутствием кристаллических фаз.

Аморфный кремнезем широко применяется в косметической, медицинской, резинотехнической, лакокрасочной, строительной и других отраслях промышленности. Из химически чистого аморфного кремнезема ( $>99,999$  мас.%  $\text{SiO}_2$ ) методом электротермического восстановления с помощью химически чистых восстановителей возможно извлечение полупроводникового кремния для солнечных батарей [9].

Пирогидролиз твердого осадка, полученного после спекания, проводили под действием перегретого водяного пара, подаваемого в реактор установки. Кривые зависимости степени образования глинозема ( $\alpha$ ) от температуры и времени выдержки приведены на рис. 2. Анализ кинетических данных ( $E_a = 10,6$  кДж/моль,  $K_c = 0,026256$   $\text{мин}^{-1}$  при  $t = 550$  °C) позволяет заключить, что оптимальной температурой, при которой образование глинозема протекает с максимальной скоростью, является 550 °C, и за 45 мин достигается степень извлечения глинозема более 98 %.

По сравнению с каолиновыми концентратами [6] пирогидролиз спека (реакция (3)), полученного при взаимодействии кианитового концентрата с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$

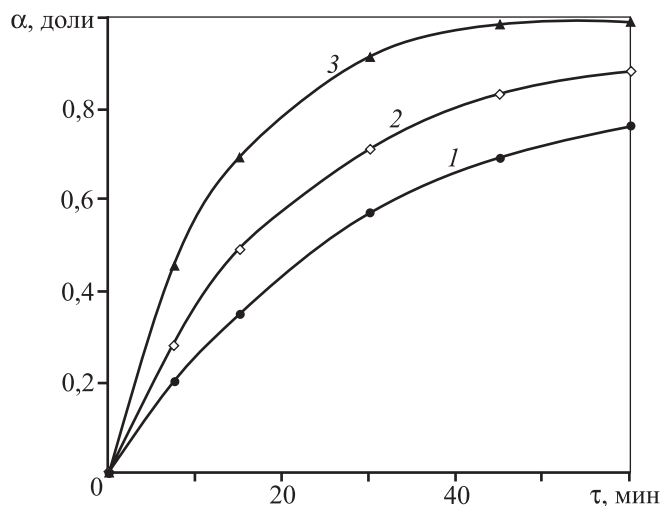


Рис. 2. Зависимость степени образования глинозема в окислительных условиях при различных температурах от времени выдержки  
 $t$ , °C: 1 – 350, 2 – 450, 3 – 550

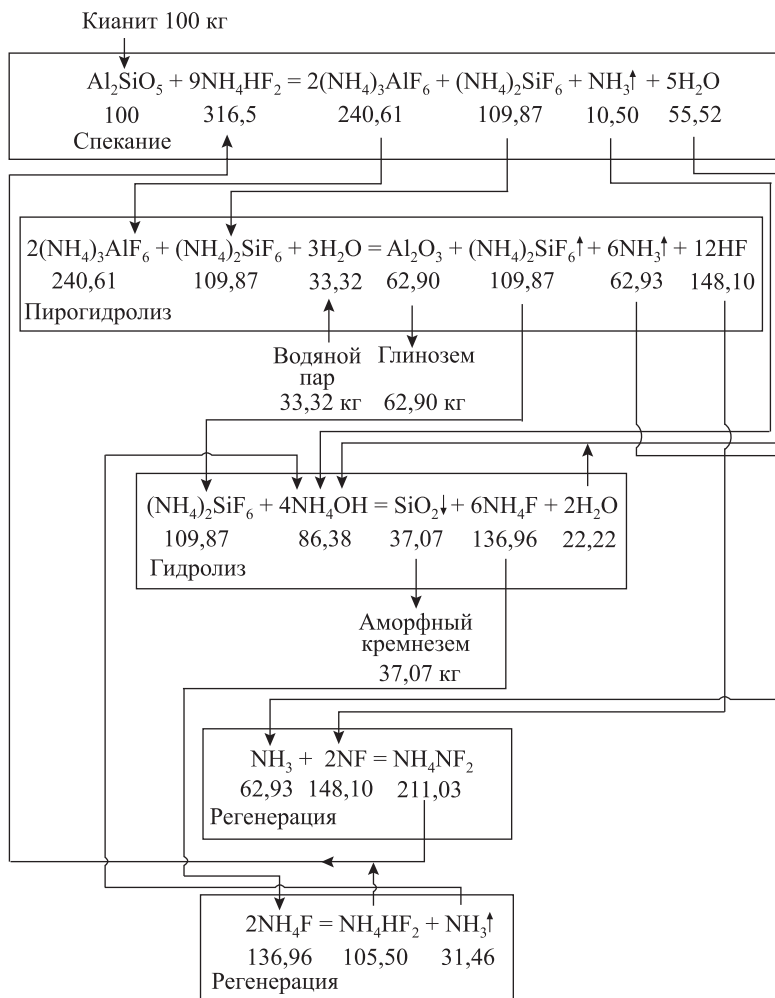


Рис. 3. Схема материальных потоков при комплексной фторидной переработке кианитовых концентратов

и содержащего большее количество  $(NH_4)_3AlF_6$ , характеризуется меньшими значениями констант скоростей и большей энергией активации.

В результате пирогидролитического процесса в нелетучем осадке формируются примесные соединения: легкорастворимые в воде фториды натрия и калия, фториды кальция, магния и оксид железа, которые удаляются водно-кислотной обработкой. Летучий гексафторосиликат аммония, благодаря неподверженности пирогидролитическому процессу парами воды, отделяется способом гидролиза гексафторотитаната  $((NH_4)_2TiF_6)$  аммония с образованием нелетучего диоксида титана  $(TiO_2)$  [10].

Затем полученный осадок сушили и подвергали кальцинации при  $t = 1150\div 1200$  °С в течение 20–40 мин с получением металлургического глинозема, содержащего, по данным РФА, 70–85 мас.%  $\gamma-Al_2O_3$  и 15–30 мас.%  $\alpha-Al_2O_3$ . Для извлечения неметаллур-

гического глинозема осадок прокаливали при  $t = 1300\div 1350$  °С (20–40 мин), и содержание  $\alpha-Al_2O_3$  в конечном продукте, согласно РФА, достигает более 85 мас. %.

По данным химического и спектрального анализов извлеченный глинозем содержит 99,8 мас.%  $Al_2O_3$  и следующие примеси, мас. %:  $SiO_2$  — 0,02;  $Fe_2O_3$  — 0,03;  $TiO_2$  — следы;  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$  — не обнаружены. Степень извлечения глинозема составляет 98,5 %. Полученный металлургический глинозем соответствует маркам Г-0 и Г-1 [11], и из него на лабораторной установке извлечен первичный технический алюминий марок А5–А85. Неметаллургический глинозем может применяться для производства специальных видов керамики и электрокерамики.

Был произведен расчет материального баланса и определены расходные коэффициенты для всех химических соединений, участвующих в реакциях комплексной переработки кианитового концентрата способом фторидной металлургии. Материальные потоки представлены на рис. 3, где под формулами химических соединений приведены расходные коэффициенты на 100 кг исходного кианитового концентрата стехиометрического состава. При-

меняемые дополнительные компоненты легко восстанавливаются с отсутствием твердых, жидких и газообразных отходов (см. таблицу, реакции (5)–(8)), что позволяет многократно использовать их в технологическом процессе. Представленная схема (см. рис. 3) наглядно показывает замкнутость материальных потоков, где единственным расходуемым реагентом является водяной пар. При фторировании 100 кг кианитового концентрата образуется 62,90 кг глинозема (для каолинов — 39,51 кг  $Al_2O_3$ ), 37,07 кг аморфного кремнезема и расходуется 33,32 кг водяного пара.

Среднемировая стоимость глинозема составляет 0,45 долл. США/кг, фторида алюминия — 2,0 долл. США/кг, гексафторосиликата аммония — 4,0 долл. США/кг. Среднемировая стоимость исходных кианитовых концентратов составляет 0,08 долл. США/кг, гидрофторида аммония — 2,0 долл. США/кг и ам-

миачной воды — 0,1 долл. США/кг. Гексафторосиликат аммония можно перерабатывать в аморфный кремнезем (среднемировая стоимость 5 долл. США/кг) с полной регенерацией  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установлено, что фторидная переработка кианитовых концентратов происходит в 4 стадии: химическое взаимодействие исходного сырья с гидродифторидом аммония при  $t = 100 \pm 200$  °С; термическая обработка полученного спека в интервале  $t = 350 \pm 550$  °С в восстановительных или окислительных условиях; синтез наночастиц аморфного кремнезема при  $t = 20 \pm 90$  °С; регенерация фторирующего реагента и аммиачной воды.

В результате изучения физико-химических процессов переработки кианитовых концентратов разработан фторидный способ извлечения глинозема, фторида алюминия, наночастиц аморфного кремнезема и других полезных компонентов, который обеспечивает малоотходное и экологически безопасное производство. При комплексной переработке кианитовых концентратов предлагаемый способ может конкурировать с широко применяемым извлечением глинозема из бокситовых руд способом Байера.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 11-05-00357а) и ДВО РАН (проект 09-3А-02041).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Лелезин Г.Г.* // Сб. докл. 3-го Междунар. конгр. «Цветные металлы 2011» (Красноярск, 7–9 сент. 2011 г.). Красноярск: Версо, 2011. С. 28.
2. *Сорокин А.П., Римкевич В.С., Демьянова Л.П., Артеменко Т.В.* // Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых. 2009. № 3. С. 110.
3. Химическая технология неорганических веществ / Под ред. Т.Г. Ахметова. М.: Высш. шк., 2002.
4. Пат. 2286947 (РФ). Способ переработки кремнеземсодержащего сырья / В.С. Римкевич, Ю.Н. Маловицкий, Л.П. Демьянова. 2006.
5. *Медков М.А., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г.* // Вестн. ДВО РАН. 2010. № 5. С. 63.
6. *Римкевич В.С., Пушкин А.А., Маловицкий Ю.Н.* и др. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2010. № 2. С. 29.
7. *Римкевич В.С., Пушкин А.А., Гиренко И.В.* // Неорг. матер. 2012. Т. 48, № 4. С. 423.
8. *Римкевич В.С., Маловицкий Ю.Н., Демьянова Л.П.* и др. // Хим. технология. 2007. № 2. С. 65.
9. *Немчинова Н.В., Бычинский В.А., Бельский С.С., Клец В.Э.* // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2008. № 4. С. 55.
10. *Мельниченко Е.И., Масленникова И.Г., Эпов Д.Г., Курилко Л.Н.* // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73, вып. 3. С. 377.
11. *Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А., Певзнер И.З.* Производство глинозема. М.: Металлургия, 1978.