

УДК 662.772

## РАЗРАБОТКА ФТОРИДНОГО ГИДРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ОБОГАЩЕНИЯ КАОЛИНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

**Римкевич В.С., Еранская Т.Ю., Леонтьев М.А., Гиренко И.В.**

*ФГБУН «Институт геологии и природопользования» Дальневосточного отделения  
Российской Академии наук, Благовещенск, e-mail: vrimk@yandex.ru*

Силикаты и алюмосиликаты, в том числе и каолиновые концентраты, являются неисчерпаемым источником глинозема, кремнезема, алюминия и кремния. Экспериментальные исследования проведены на примере каолиновых концентратов, полученных при обогащении кварц-каолин-полевошпатового сырья Чалганского месторождения (Амурская область). Выщелачивание каолиновых концентратов осуществляли в водных растворах гидродифторида ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) и фторида ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) аммония до получения гексафторсилката ( $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ) и гексафторалюмината ( $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ) аммония. На следующих этапах выделенные из реакционной массы  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  растворяли и подвергали гидролизу в водных растворах под воздействием аммиачной воды ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) с образованием нанодисперсного аморфного кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ) и гидроксида алюминия ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Из гидроксида алюминия путем кальцинации извлекается кондиционный металлургический глинозем ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Фториды аммония и аммиачная вода регенерируются и поступают на стадии технологического процесса. Вредные примеси выделяются на разных этапах гидрохимической переработки. В результате проведенных исследований разработан фторидный гидрохимический метод получения глинозема с комплексным извлечением различных полезных компонентов.

**Ключевые слова:** каолиновые концентраты, фторидная переработка, гидрохимический метод, комплексное извлечение, полезные компоненты

## DEVELOPMENT OF FLUORIDE HYDROCHEMICAL METHOD OF KAOLIN CONCENTRATES ENRICHMENT

**Rimkevich V.S., Eranskaya T.Y., Leontev M.A., Girenko I.V.**

*Institute of Geology and Nature Management Far Eastern Branch Russian Academy  
of Sciences, Blagoveschensk, e-mail: vrimk@yandex.ru*

Silicates and aluminosilicates, including kaolin concentrates, are inexhaustible source of alumina, silica, aluminum and silicon. Experiments were carried out on samples of kaolin concentrates produced at enrichment of raw quartz-feldspar-kaolin from the Chalgany deposit (Amur region). Leaching of kaolin concentrates was carried out in aqueous solutions of ammonium bifluoride ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) and fluoride ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) to produce ammonium hexafluorosilicate ( $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ) and hexafluoroaluminate ( $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ). In the following steps, separated from the reaction mixture  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  and  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  were dissolved and hydrolyzed in aqueous solutions under the influence of ammonium hydroxide ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) to form nanometer-sized amorphous silica ( $\text{SiO}_2$ ) and aluminum hydroxide ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Conditioned metallurgical alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) is extracted from aluminum hydroxide using calcination. Ammonium fluoride and ammonium hydroxide are recovered and supplied to stages of technological process. Detrimental impurities are removed at different stages of hydrochemical processing. As a result of the studies, fluoride hydrochemical method for produce alumina with complex extraction of various useful components was developed.

**Keywords:** kaolin concentrates, fluoride processing, hydrochemical method, complex extraction, useful components

Широко распространенные в земной коре силикаты и алюмосиликаты, в том числе и каолиновые концентраты, являются практически неисчерпаемым источником глинозема, кремнезема, алюминия, кремния и других полезных компонентов. В последнее время важное значение приобретает переработка минерального сырья фторидными методами. Еще недавно фториды использовали в основном в атомной промышленности для производства гексафторида урана, а сейчас крупнейшей областью их использования является производство фторполимеров.

Условием рентабельности фторидных методов является многократное использование газообразного фтора, фтористого водорода и фтористоводородной кислоты, которые характеризуются множеством не-

достатков в экологической области и требуют повышенного обеспечения технологической безопасности. В настоящее время получило развитие фторидное обогащение силикатов и алюмосиликатов путем твердофазных реакций под действием гидродифторида ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) и фторида ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) аммония, которые в нормальных условиях представляют собой экологически и технологически безопасные вещества для приготовления реакционных смесей [5, 6].

**Цель настоящей работы** – разработка фторидного гидрохимического метода обогащения каолиновых концентратов в водных растворах  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $\text{NH}_4\text{F}$ , который позволяет проводить их переработку с комплексным извлечением различных полезных компонентов.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись каолиновые концентраты марок КМ-1 и КН-73, полученные при обогащении кварц-каолин-полевошпатового сырья Чалганского месторождения (Амурская область). В состав каолиновых концентратов входит в основном минерал каолинит  $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ , который относится к подклассу слоистых силикатов и алюмосиликатов с добавочными анионами. Содержание глинозема в каолиновых концентратах достигает 37 мас.%, что сопоставимо с его содержанием в бокситовых рудах среднего качества [2].

Для переработки каолиновых концентратов применялись водные растворы  $NH_4HF_2$  и  $NH_4F$ . Реакции идут в нормальных условиях даже без перемешивания реакционной смеси, подогрев которой существенно уменьшает продолжительность фторидного обогащения. Исходные каолиновые концентраты растирали и помещали в тефлоновые тигли или чашки. Затем приливали водные растворы фторидов аммония и выдерживали в термостате при заданных температурах и временах продолжительности опытов. Полученные продукты разделяли путем фильтрования. Син-

тез аморфного кремнезема и гидроксида алюминия проводили в гидролизном аппарате, выполненном из фторопласта. Регенерацию аммиачной воды осуществляли в устройстве из фторопласта, восстановление  $NH_4HF_2$  проводили в лабораторном выпаривателе-кристаллизаторе. Синтез глинозема осуществляли в электропечи специальной конструкции.

Исходное сырье, промежуточные фазы и конечные продукты исследовали химическим, рентгенофазовым, спектральным и электронно-микроскопическим методами анализов, применяемыми в Аналитическом центре минералого-геохимических исследований ИГиП ДВО РАН.

Перед проведением экспериментальных работ были проведены термодинамические расчеты возможности прохождения процессов гидрохимического обогащения в системах исходное сырье – водные растворы  $NH_4HF_2$  или  $NH_4F$ , вероятности протекания химических реакций гидролиза образовавшихся фторсолей и регенерации дополнительных компонентов. Расчеты проводили с использованием данных [3, 4]. По результатам расчетов реакции идут в сторону образования конечных продуктов (таблица).

Расчетные значения изменений энергии Гиббса ( $\Delta G$ , кДж) для реакций 1–5

Номер реакции	T, °C	25	50	75	100
1	$\frac{1}{2}Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 + 12NH_4HF_2 = 2(NH_4)_2SiF_6 + 2(NH_4)_3AlF_6 + 2NH_3 + 9H_2O$				
	$\Delta G$	-376,0	-392,1	-408,3	-424,4
1.1	$\frac{1}{2}Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 + 24NH_4F = 2(NH_4)_2SiF_6 + 2(NH_4)_3AlF_6 + 14NH_3 + 9H_2O$				
	$\Delta G$	-4,0	-8,1	-12,3	-16,4
2	$(NH_4)_2SiF_6 + 4NH_4OH = SiO_2\downarrow + 6NH_4F + 2H_2O$				
	$\Delta G$	-176,8	-179,2	-181,6	-184,0
3	$(NH_4)_3AlF_6 + 3NH_4OH = Al(OH)_3\downarrow + 6NH_4F$				
	$\Delta G$	-43,0	-52,4	-61,7	-71,1
4	$NH_3 + H_2O = NH_4OH$				
	$\Delta G$	-9,6	-7,5	-5,5	-3,4
5	$2NH_4F = NH_4HF_2 + NH_3\uparrow$				
	$\Delta G$	0,5	-3,7	-7,8	-12,0

Кинетическими опытами установлены оптимальные физико-химические параметры (концентрации растворов, время выдержки, температура и другие) с определением констант скоростей и энергий активации прохождения химических реакций. Расчеты термодинамических и кинетических параметров осуществлялись с применением программ, разработанных нами на основе приложения Microsoft Access 2007.

### Результаты исследований и их обсуждение

Гидрохимическое выщелачивание каолиновых концентратов (реакции 1 и 1.1)

проводилось при температурах 25–80°C, исходных концентрациях (мас.%) 13,3; 26,7 и 40,0  $NH_4HF_2$  или  $NH_4F$  в водных растворах и временах выдержки от 10 мин до 72 ч. Количество фторидов аммония в растворах соответствует стехиометрическому по реакциям 1 и 1.1. Обе реакции являются экзотермическими и сопровождаются выделением тепла.

В результате прохождения процессов (реакции 1 и 1.1) гексафторалюминат аммония  $((NH_4)_3AlF_6)$  выпадает в осадок при

pH = 5,5–6,5. Анализ экспериментальных данных свидетельствует, что при температуре 25°C и концентрации исходного водного раствора 13,3 мас. %  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  реакция 1 имеет длительный период прохождения, и превращение каолинсодержащих кислородных связей во фторидные происходит через 48 ч; для аналогичных условий ( $T = 25^\circ\text{C}$  и  $C = 13,3$  мас. %  $\text{NH}_4\text{F}$ ) равновесие в реакции 1.1 не было достигнуто. При повышении температуры до 80°C и 13,3 мас. % концентрации  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  максимальная степень образования гексафторалюмината аммония (более 98 % по массе) достигается через 2,5 ч, а для раствора  $\text{NH}_4\text{F}$  – через 7,5 ч. Процессы характеризуются низкими константами скоростей (при  $T = 80^\circ\text{C}$   $K = 0,005519$  мин<sup>-1</sup> для реакции 1 и  $K_c = 0,002209$  мин<sup>-1</sup> для реакции 1.1) и высокими значениями энергии активации ( $E_a = 42,5$  кДж/моль для реакции 1 и  $E_a = 49,2$  кДж/моль для реакции 1.1). При температуре 80°C повышение концентрации  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  до 26,7 и 40 мас. % приводит к замедлению процесса гидрохимического разложения каолинового концентрата и увеличению времени образования гексафторалюмината аммония – 98 % извлечение достигается через 7,5 ч при концентрации 40 мас. %  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ .

После окончания процесса гидрохимического выщелачивания хорошо растворимый в воде гексафторсиликат аммония ( $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ) отделяется путем фильтрования от шламового осадка  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ . Отделенный раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  выпаривается с образованием кристаллического  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , а летучие компоненты  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  улавливаются в устройстве, заполненном водным раствором, с образованием аммиачной воды ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) по реакции 4.

В процессе гидрохимической переработки образовавшиеся гексафторферрат  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  и гексафтортитанат  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  аммония, труднорастворимые в воде, выпадают в осадок и отделяются от основной реакционной массы. Примесные соединения щелочных металлов при гидрохимическом выщелачивании образуют фториды  $\text{NaF}$  и  $\text{KF}$ , хорошо растворимые в воде, которые на разных этапах также выделяются из реакционной массы.

По данным рентгенофазового, химического и спектрального анализов образовавшиеся кристаллические фазы  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  содержат незначительное количество вредных примесей – менее 10<sup>-2</sup> мас. % (Fe, Ti, Na, K и другие). На следующем этапе гексафторсиликат и гексафторалюминат аммония подвергаются гидролизу в воднощелочных растворах.

Водный раствор гексафторсиликата аммония (3–33 мас. %  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ) взаимодействует с аммиачной водой (25% мас.  $\text{NH}_3$ ) при температурах 20–80°C до образования суспензии при pH = 8–9, которую выдерживали при заданной температуре в течение 1 ч (реакция 2). Затем суспензия путем фильтрования отделяется от раствора фторида аммония.

В результате происходит синтез нанодисперсного аморфного кремнезема высокой химической чистоты со средним размером наночастиц 17–89 нм. По данным анализа на атомно-силовом микроскопе наименьшего среднего значения (17 нм) размер наночастиц достигает в условиях синтеза при исходной концентрации 3 мас. %  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  и температуре 80°C; наночастицы увеличиваются до средних размеров 61 и 89 нм при концентрациях 20 и 33 мас. %  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  соответственно для аналогичной температуры. При концентрации 3 мас. %  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  понижение температуры синтеза до 20°C способствует увеличению среднего размера наночастиц до 33 нм.

В разбавленных растворах при концентрации 3 мас. %  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  и температуре 80°C достигается максимальное извлечение аморфного кремнезема, равное 92,36 мас. %, которое уменьшается до 71,47 мас. % при концентрации 33 мас. %  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  для аналогичной температуры. При концентрации 3 мас. %  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  и температуре 25°C степень извлечения аморфного кремнезема составляет 82,35 мас. %, и она уменьшается до 68,53 мас. % с повышением концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  до 20 мас. % для аналогичной температуры.

Спектральный анализ нанодисперсных порошков аморфного кремнезема подтверждает наличие в них минимального количества вредных примесей (менее 10<sup>-2</sup> мас. %); на дифрактограммах наблюдается рентгеноаморфное гало с отсутствием кристаллических фаз. По данным химического анализа в аморфном кремнеземе содержится 99,99 мас. %  $\text{SiO}_2$  и обнаружены следы фтора.

В водном растворе (0,5–3 мас. %  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ) гексафторалюминат аммония взаимодействует с аммиачной водой (25 мас. %  $\text{NH}_3$ ) при температурах 25–80°C до образования осадка гидроксида алюминия при pH = 8–9, который выдерживали при заданной температуре в течение 1 ч. Затем осадок путем фильтрования отделяется от раствора фторида аммония.

В результате прохождения процесса (реакция 3) происходит образование микрочастиц гидроксида алюминия с размерами фракций от 1 до 10 мкм 2–10%, от 10 до

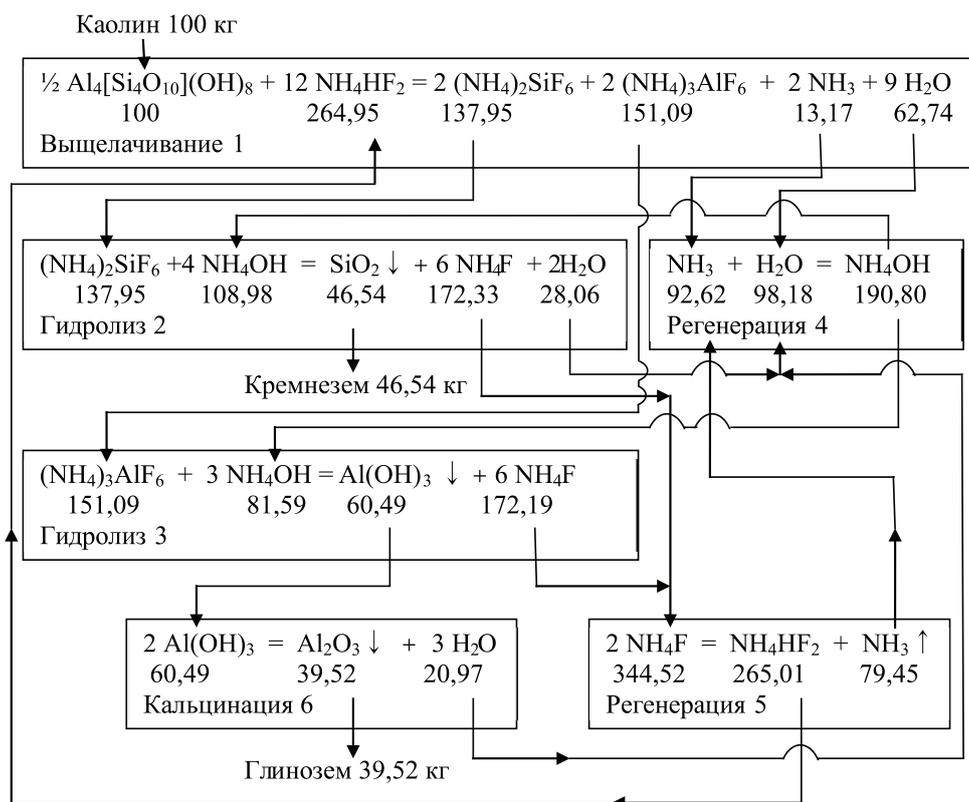
50 мкм 10–60%, микрочастицы крупнее 50 мкм – более 30% по массе. Спектральный анализ микрочастиц гидроксида алюминия показал наличие в них минимального количества микропримесей (менее  $10^{-1}$  мас. %), на дифрактограммах фиксируется кристаллическая фаза гиббсит. По данным химического анализа в гидроксиде алюминия содержится 64,98 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , суммарное содержание щелочей ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) не превышает 0,1 мас. %.

В разбавленных растворах при концентрации 0,5 мас. %  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  и температуре 80°C достигается максимальное извлечение гидроксида алюминия, равное 97,10 мас. %, которое уменьшается до 88,91 мас. % при концентрации 3 мас. %  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  для аналогичной температуры. При концентрации 0,5 мас. %  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  и температуре 25°C степень извлечения гидроксида алюминия составляет 91,88 мас. %, и она уменьшается до 77,62 мас. % с повышением концентрации  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  до 2 мас. % для аналогичной температуры.

Математическая обработка результатов экспериментов проводилась в предполо-

жении о том, что массовая степень извлечения аморфного кремнезема или гидроксида алюминия зависит от температуры по уравнению Аррениуса [7]:  $a = a_0 \exp(E_a/RT)$ , а энергия активации вычислялась по формуле:  $E_a = R\Delta \ln \Delta(1/T)$ . Средняя величина  $E_a$  составляет 1,6 кДж/моль для реакции 2 и 1,75 кДж/моль для реакции 3, что свидетельствует о протекании этих реакций в диффузионной области.

Далее гидроксид алюминия подвергается кальцинации (реакция 6) при температурах 1100–1200°C в течение 20–40 мин с получением кондиционного металлургического глинозема, содержащего по данным рентгенофазового анализа 60–80%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и 20–40%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . По данным химического, электронно-микроскопического и спектрального анализов, полученный глинозем содержит 99,8 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и следующие примеси (мас. %):  $\text{SiO}_2$  – 0,02;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,03;  $\text{TiO}_2$  – следы;  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  не обнаружены, и соответствует маркам Г0 и Г1 [1], и из него путем электролитического восстановления извлекается технический алюминий марок А5–А-85.



Технологическая схема материальных потоков при фторидной гидрохимической переработке каолиновых концентратов

Был произведен расчет материального баланса и определены расходные коэффициенты для всех химических соединений,

участвующих в реакциях гидрохимической переработки каолинового концентрата с применением растворов гидрофторида

аммония. Материальные потоки показаны на рисунке, где под формулами химических соединений приведены расходные коэффициенты на 100 кг исходного каолинового концентрата стехиометрического состава. Применяемые дополнительные компоненты ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) практически полностью регенерируются (реакции 4 и 5) и поступают на стадии переработки исходного сырья и промежуточных продуктов. Приведенная технологическая схема (рисунок) наглядно показывает замкнутость материальных потоков с высокой степенью извлечения глинозема и нанодисперсного аморфного кремнезема.

Среднемировая стоимость (долл. США/кг) каолиновых концентратов составляет 0,05, гидрофторида аммония – 2, аммиачной воды – 0,1, а конечных продуктов глинозема – 0,45 и аморфного кремнезема – 5. Из 100 кг каолинового концентрата марки КМ-1 извлекается 35 кг глинозема и 43 кг нанодисперсного аморфного кремнезема с практически полной регенерацией дополнительных компонентов.

Глинозем широко применяется для производства технического алюминия электролитическим способом, специальных видов керамики и электрокерамики, изготовления конструкционных и диэлектрических материалов для машиностроительной, энергетической и электронной отраслей промышленности. Аморфный кремнезем широко используется в резинотехнической, строительной, медицинской и косметических отраслях промышленности, для производства полупроводникового кремния, основы оптоволоконного кабеля и других целей.

### Заключение

Теоретическими и экспериментальными исследованиями выявлены оптимальные физико-химические условия обогащения каолиновых концентратов в водных растворах гидрофторида и фторида аммония. В результате разработан фторидный гидрохимический метод извлечения гидроксида алюминия, глинозема и нанодисперсного аморфного кремнезема, который позволяет значительно уменьшить материальные и энергетические затраты и обеспечивает более экологически чистое и технологически безопасное получение конечной продукции по сравнению с существующими способами. При комплексной переработке каолиновых концентратов разработанный фторидный гидрохимический метод может конкурировать с широко применяемым из-

влечением глинозема из высококачественных бокситовых руд способом Байера.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-05-00239а).*

### Список литературы

1. Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А., Певзнер И.З. Производство глинозем. – М.: Металлургия, 1978. – 344 с.
2. Лепезин Г.Г., Каргополов С.А., Жираковский В.Ю. Минералы группы силлиманита как новое перспективное сырье для алюминиевой промышленности России // Геология и геофизика. – 2010. – Т. 51. – № 12. – С. 1605–1617.
3. Лидин Р.А., Андреева Л.П., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. – М.: Химия, 1987. – 320 с.
4. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. – Ленинград: Химия, 1983. – 234 с.
5. Римкевич В.С., Пушкин А.А., Маловицкий Ю.Н., Еранская Т.Ю., Гиренко И.В. // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2009. – Вып. 4. – Ч. 1. – С. 178–188.
6. Римкевич В.С., Маловицкий Ю.Н., Пушкин А.А., Еранская Т.Ю. // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2011. – № 2. – С. 163–169.
7. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Химия, 1999. – 528 с.

### References

1. Layner A.I., Eremin N.I., Layner Y.A., Pevzner I.Z. *Proizvodstvo glinozema* (Production of alumina). Moscow, Metallurgiya, 1978. 344 p.
2. Lepezin G.G., Kargopolov S.A., Zhirakovskiy V.Y. *Mineraly gruppy sillimanita kak novoe perspektivnoe syre dlya alyuminiyevoy promyshlennosti Rossii* (Sillimanite group minerals: A new promising raw material for the Russian aluminum industry). *Geologiya i geofizika – Russian Geology and Geophysics*, 2010, vol. 51, no. 12, pp. 1605–1617.
3. Lidin P.A., Andreeva L.P., Molochko V.A. *Spravochnik po neorganicheskoy khimii* (Handbook of Inorganic Chemistry). Moscow, Khimiya, 1987. 320 p.
4. Ravdel A.A., Ponomareva A.M. *Kratkiy spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin* (Short handbook of physicochemical quantities), Leningrad, Khimiya, 1983. 234 p.
5. Rimkevich V.S., Pushkin A.A., Malovitskiy Y.N., Eranskaya T.Y., Girenko I.V. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten*, 2009, vol. 4, ch. 1, pp. 178–188.
6. Rimkevich V.S., Malovitskiy Y.N., Pushkin A.A., Eranskaya T.Y. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2011, no. 2, pp. 163–169.
7. Stromberg A.G., Semchenko D.P. *Fizicheskaya khimiya* (Physical chemistry). Moscow, Khimiya, 1999. 528 p.

### Рецензенты:

Сорокин А.П., д.г.-м.н., профессор, ФГБУН «Амурский научный центр» Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Благовещенск;

Остапенко Н.С., д.г.-м.н., доцент, ведущий лабораторией, ФГБУН «Институт геологии и природопользования» Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Благовещенск.

Работа поступила в редакцию 26.08.2014.