

В.С. Римкевич, А.А. Пушкин, О.В. Чурушова
КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА
НЕФЕЛИНОВЫХ
КОНЦЕНТРАТОВ
ГИДРОХИМИЧЕСКИМ
МЕТОДОМ*

Исследованы физико-химические особенности процессов гидрохимического обогащения нефелиновых концентратов. Описаны термодинамика и кинетика реакций выщелачивания исходного сырья в водных растворах гидродифторида и фторида аммония с получением гексафторосиликата, гексафтороалюмината, гексафтороферрата аммония и других соединений. Из нерастворимого в воде гексафтороферрата аммония методом пирогидролиза извлекается диоксид железа, из которого путем выщелачивания соляной кислотой получают хлорид железа. Выявлены основные закономерности гидролиза растворимых фторидно-аммониевых солей и хлорида железа под действием аммиачной воды с образованием аморфного кремнезема, гидроксида алюминия и красного железистого оксидного пигмента. Получены данные по кальцинации гидроксида алюминия с образованием кондиционного металлургического глинозема. Дополнительные реагенты восстанавливаются и поступают на стадии технологического процесса. В результате проведенных исследований разработан гидрохимический метод получения аморфного кремнезема с комплексным извлечением различных полезных компонентов.

Ключевые слова: нефелиновые концентраты, фторидное обогащение, гидрохимический метод, комплексное извлечение, аморфный кремнезем, глинозем, полезные компоненты.

Силикатные и алюмосиликатные породы широко распространены в природе и составляют более 95% массы земной коры [1]. Эти породы, в том числе и нефелиновые концентраты, являются практически неисчерпаемым источником глинозема, кремнезема, алюминия, кремния и других полезных компонентов. Существующие способы переработки силикатов и алюмосиликатов (щелочной, кислотный, электротермический и др.) отличаются сложностью и многостадийностью процесса, большими энергетическими затратами, значительным расходом ма-

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-05-00239а).

териальных ресурсов, и широко не применяются в промышленности РФ.

В последнее время важное значение принимает 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 плавиковой кислоты, которые характеризуются множеством недостатков в области экологии и требуют повышенного обеспечения технологической безопасности.

В настоящее время получило развитие фторидное обогащение силикатов и алюмосиликатов путем твердофазных реакций под действием гидрофторида (NH_4HF_2) и фторида (NH_4F) аммония, которые в нормальных условиях представляют собой экологически и технологически безопасные вещества [2, 3, 4 и др.]. Весьма перспективным является направление гидрохимического обогащения минерального сырья в водных растворах фторидов аммония, которое позволяет проводить его переработку при значительном уменьшении энергетических и материальных затрат [5, 6, 7 и др.].

Цель исследований – разработка эффективного гидрохимического метода обогащения нефелиновых концентратов в водных растворах фторидов аммония и аммиака, при котором осуществляется их переработка с комплексным извлечением различных полезных компонентов.

Экспериментальная часть

Большими перспективами для производства глинозема и алюминия обладают нефелиновые концентраты из апатито-нефелиновых месторождений Хибин Кольского полуострова, на долю которых приходится 70% всех запасов алюмощелочных сиенитовых руд России [8]. Крупные запасы нефелиновых руд сосредоточены в Восточной Сибири на Кия-Шалтырском, Горячегорском, Мухальском, Баянкольском и других месторождениях [9]. На базе разведанных запасов Кия-Шалтырского и Горячегорского месторождений работает Ачинский глиноземный комбинат (Красноярский край).

Объектом исследования являлся нефелиновый концентрат состава, мас. %: SiO_2 – 43,19; Al_2O_3 – 27,74; Fe_2O_3 – 4,1; TiO_2 – 0,57; Na_2O – 13,0; K_2O – 7,7; CaO – 2,12; MgO – 0,77; P_2O_5 – 0,08;

п.п.п. – 0,63 производства ОАО «Апатит» (Мурманская область) и нефелиновый концентрат состава, мас. %: SiO_2 – 42,59; Al_2O_3 – 26,76; Fe_2O_3 – 4,49; TiO_2 – 0,42; Na_2O – 11,69; K_2O – 2,94; CaO – 7,63; MgO – 1,32; P_2O_5 – 0,55; п.п.п. – 1,17 из Кия-Шалтырского месторождения (Кемеровская область). Нефелиновые концентраты по данным минералогического и рентгенофазового анализов состоят на 80% по массе из каркасного алюмосиликата нефелина ($\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$) и примесей каркасного алюмосиликата микроклина ($\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$), цепочечного силиката эгирина ($\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$), и других минералов. Перед опытами исходный материал измельчался до размеров менее 0,25 мм.

Для переработки нефелиновых концентратов применялись водные растворы гидрофторида и фторида аммония, аммиачная вода (NH_4OH) и соляная кислота (35% HCl). Исходный материал 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. Выщелачивание оксида железа осуществляли разбавленной соляной кислотой в аппарате из тефлона, пиролиз проводили в лабораторной установке. Синтез аморфного кремнезема, гидроксида алюминия и оксида железа проводили в гидролизном аппарате, выполненном из фторопласта. Регенерацию аммиачной воды осуществляли в устройстве из фторопласта, восстановление NH_4HF_2 и соляной кислоты проводили в лабораторном выпаривателе-кристаллизаторе. Для синтеза глинозема применяли электропечь 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.

Химический анализ на содержание элементов (Si, Al, Fe, Na, K и другие) в пробах проводили на спектрометре XRF-1800 SIMADZU. Определение содержания фтора и аммиака осуществляли после отгонки H_2SiF_6 и NH_3 титрованием полученных растворов нитратом тория и серной кислотой, соответственно. Для рентгенофазового анализа применяли рентгеновский дифрактометр MAXIMA XRD-700 (CuK_α -излучение, $\lambda = 1,54060\text{\AA}$) с базой данных для фазового анализа ICDD PDF 2008. Спектральный анализ микропримесей проводили на спектрографе

Таблица 1

*Расчетные значения изменений энергии Гиббса (ΔG , кДж)
реакций гидрохимической переработки нефелинового концентрата*

№	T, °C	25	50	75	100
1		$\text{SiO}_2 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$			
	ΔG	-18,1	-20,9	-26,0	-28,1
2		$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$			
	ΔG	-265,0	-254,8	-245,1	-235,0
3		$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$			
	ΔG	-609,7	-592,0	-575,1	-556,9
4		$\text{Na}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$			
	ΔG	-297,8	-320,0	-306,0	-310,1
5		$\text{K}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{KF} + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$			
	ΔG	-397,0	-401,7	-407,8	-413,0
6		$\text{CaO} + \text{NH}_4\text{HF}_2 = \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$			
	ΔG	-165,0	-167,7	-170,9	-173,0
7		$\text{MgO} + \text{NH}_4\text{HF}_2 = \text{MgF}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$			
	ΔG	-1694,0	-1735,1	-1774,8	-1815,9
8		$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 4\text{NH}_4\text{OH} = \text{SiO}_2\downarrow + 6\text{NH}_4\text{F} + 2\text{H}_2\text{O}$			
	ΔG	-176,8	-179,2	-181,6	-184,0
9		$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 3\text{NH}_4\text{OH} = \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 6\text{NH}_4\text{F}$			
	ΔG	-43,0	-52,4	-61,7	-71,1
10		$2\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$			
	ΔG	64,0	51,8	39,6	27,5
11		$2\text{NH}_4\text{F} = \text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{NH}_3\uparrow$			
	ΔG	0,5	-4,1	-7,8	-12,0
12		$2(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_3\uparrow + 6\text{HF}\uparrow$			
	ΔG	797,3	734,3	637,8	608,4
13		$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$			
	ΔG	-40,0	-31,1	-21,9	-13,0
14		$2\text{FeCl}_3 + 6\text{NH}_4\text{OH} = \text{Fe}_2\text{O}_3\downarrow + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$			
	ΔG	-476,2	-495,9	-515,7	-535,4
15		$\text{NH}_4\text{Cl} = \text{HCl}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$			
	ΔG	93,0	86,0	79,1	72,1

СТЭ-1 со скрещенной дисперсией со стандартным определением 44 элементов. Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе GSM-6390 LV JEOL с определением пороодообразующих элементов. Размеры наночастиц определяли на атомно-силовом микроскопе SOLVER P47 в Институте автоматизации и процессов управления ДВО РАН (г. Владивосток).

Расчеты термодинамических параметров, констант скорости и энергии активации химических реакций осуществляли с применением программ, разработанных нами на основе приложения Microsoft Access 2007.

Перед проведением экспериментальных работ были проведены термодинамические расчеты вероятности протекания химических реакций комплексной переработки нефелиновых концентратов с использованием данных [10, 11]. По расчетам (табл. 1) реакции протекают в сторону образования конечных продуктов.

На основании полученных экспериментальных данных по образованию массы гексафторосиликата аммония за определенные промежутки времени при заданных параметрах и по данным химических анализов на элементы в продуктах реакций вычисляли кинетические значения процессов — константы скорости и энергии активации. Степень образования продуктов реакций, необходимую для дальнейших расчетов, определяли по формуле: $\alpha = m/m_0$, где m — масса образовавшегося продукта в момент времени τ , m_0 — теоретически возможное его количество. Для расчетов константы скорости использовали экспоненциальный закон и топохимическое уравнение Авраами, которое подвергли линеаризации методом двойного логарифмирования и далее обрабатывали методом наименьших квадратов. Энергию активации рассчитывали по уравнению Аррениуса методом наименьших квадратов по линеаризированной форме этого уравнения. Ошибки при расчетах кинетических параметров не превышали 2,5 относительных процента.

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1 показаны кинетические кривые при гидрохимическом выщелачивании (реакции 1–7) нефелиновых концентратов при температурах 25–100 °С, исходной концентрации 25 мас.% NH_4HF_2 или NH_4F в водных растворах и временах выдержки опытов от 0,5 до 7,5 ч с образованием гексафторосиликата аммония $((\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6)$. Температура кипения водных растворов фторидов аммония составляет 108 °С. Количество фторидов

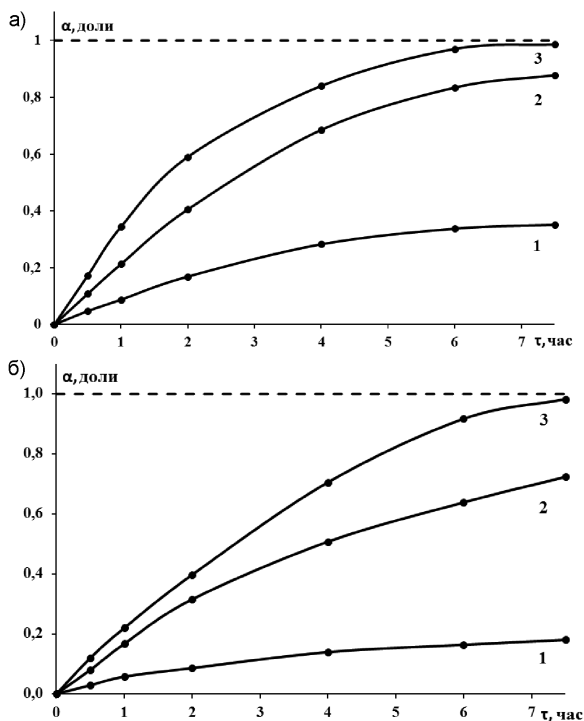


Рис. 1. Кинетические кривые образующейся массы (α -доли) гексафторосиликата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ при гидрохимической переработке нефелинового концентрата водными растворами 25 мас.% гидродифторида аммония (NH_4HF_2) (а) и фторида аммония (NH_4F) (б) от времени (τ) при температурах, °С: 1 – 25; 2 – 75; 3 – 100. Пунктиром показан теоретический выход $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

аммония соответствует стехиометрическому по реакциям 1–7. Недостаток фторидов аммония (80% от стехиометрического) существенно уменьшает степень извлечения конечных продуктов; их увеличение (на 20% больше стехиометрического) приводит к образованию избытка аммиачной воды. Реакции являются экзотермическими и сопровождаются выделением тепла. Далее хорошо растворимый $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ отделяется путем фильтрования от выпадающего при $\text{pH} = 5,5\text{--}6,0$ шламового осадка, состоящего из гексафтороалюмината $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ и гексафтороферрата $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ аммония, фторидов кальция, магния и других соединений.

В табл. 2 приведены значения констант скоростей и энергий активации для различных температур при 25 мас.% concentra-

Таблица 2

Значения констант скорости (K_c) и энергии активации (E_a) реакций гидрохимической переработки нефелиновых концентратов 25 мас. % растворами фторидов аммония

Обработка раствором NH_4HF_2		Обработка раствором NH_4F	
$T, ^\circ\text{C}$	$K_c, \text{мин}^{-1}$	$T, ^\circ\text{C}$	$K_c, \text{мин}^{-1}$
25	0,003759	25	0,002756
75	0,004856	75	0,002836
100	0,009784	100	0,008455
$E_a, \text{кДж/моль}$	28,0		35,9

ций водных растворов гидродифторида и фторида аммония. Анализ экспериментальных (рис. 1) и кинетических данных (табл. 2) свидетельствует, что максимальное извлечение гексафторосиликата аммония (более 98,5 мас.%) достигается при температуре 100 °С, времени выдержки 6 ч и при концентрации в водном растворе 25 мас.% NH_4HF_2 . При уменьшении температуры и времени выдержки степень извлечения $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ уменьшается. Замена гидродифторида на фторид аммония в водном растворе при аналогичной концентрации также приводит к уменьшению степени извлечения гексафторосиликата аммония. В 25 мас.% водном растворе фторида аммония при температуре 100 °С и времени выдержки 6 ч степень извлечения $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ составляет 92,2 мас.%, и достигает максимума (более 98 мас.%) при выдержке 7,5 ч.

Отделенный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ выпаривается с образованием кристаллического $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, а летучие компоненты NH_3 и H_2O улавливаются в устройстве, заполненном водным раствором, с образованием аммиачной воды.

Далее из шламового осадка выщелачивается растворимый в воде $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ при $\text{pH} = 6-6,5$, который путем фильтрования отделяется от труднорастворимого гексафтороферрата аммония, фторидов кальция и магния. Примесные соединения щелочных металлов при гидрометаллургическом выщелачивании образуют фториды NaF и KF , хорошо растворимые в воде, которые на разных этапах также выделяются из реакционной массы.

Отделенный раствор $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ выпаривается с образованием кристаллического гексафтороалюмината аммония. 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 примесей – менее 10–2 мас.%

(Fe, Ti, Na, K и др.). На следующем этапе гексафторосиликат и гексафтороалюминат аммония подвергаются гидролизу в водно-щелочных растворах.

Водный раствор гексафторосиликата аммония (3–33 мас.% $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$) взаимодействует с аммиачной водой (25 мас.% NH_3) при температурах 20–80 °С по реакции 8 до образования осадка при pH = 8–9, который выдерживали при заданной температуре в течение 1 ч. Затем осадок путем фильтрования отделяется от раствора фторида аммония, который поступает на регенерацию гидродифторида аммония по реакции 11.

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 °С; наночастицы увеличиваются до средних размеров 61 нм 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 °С 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 °С 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 20 °С 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 нанодисперсного аморфного кремнезема подтверждает наличие в нем минимального количества примесей (менее 10^{-2} мас.%); на дифрактограммах наблюдается рентгеноаморфное гало с отсутствием кристаллических фаз. По данным химического анализа в аморфном кремнеземе содержится 99,99 мас.% SiO_2 и обнаружены следы фтора. Извлеченный аморфный кремнезем по техническим характеристикам соответствует высококачественным сортам «белой сажи» и аэросила [12, 13].

В водном растворе (0,5–3 мас.% $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$) гексафтороалюминат аммония взаимодействует с аммиачной водой (25 мас.% NH_3) при температурах 20–80 °С по реакции 9 до образования

осадка гидроксида алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$) при $\text{pH} = 7-9$, который выдерживали при заданной температуре в течение 1 ч. Затем осадок путем фильтрования отделяется от раствора NH_4F , который поступает на стадию регенерации (реакция 11).

В результате прохождения процесса (реакция 9) происходит образование микрочастиц гидроксида алюминия с размерами фракций по данным седиментационного анализа 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 диффрактограммах фиксируется кристаллическая фаза гиббсит.

В разбавленных растворах при концентрации 0,5 мас.% $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ и температуре 80 °С 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 20 °С 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 предположении о том, что массовая степень извлечения аморфного кремнезема или гидроксида алюминия зависит от температуры по уравнению Аррениуса [14]: $a = a_0 \exp(-E_a/RT)$, а энергия активации вычислялась по формуле: $E_a = R\Delta \ln a / \Delta(1/T)$. Средняя величина E_a составляет 1,6 кДж/моль для реакции 8 и 1,75 кДж/моль для реакции 9, что свидетельствует о протекании этих реакций в диффузионной области.

Далее гидроксид алюминия подвергается кальцинации по реакции 10 при температурах 1100–1200 °С в течение 20–40 мин с получением кондиционного металлургического глинозема, состоящего по данным рентгенофазового анализа из смеси фаз: 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.% Al_2O_3 и следующие примеси (мас.%): SiO_2 – 0,02; Fe_2O_3 – 0,03; TiO_2 – следы; CaO , MgO , Na_2O и K_2O не обнаружены, соответствует маркам ГО и Г1 [15], и из него возможно извлечение технического алюминия марок А5–А85.

По известной методике [16] осадок после водного выщелачивания подвергается термической обработке перегретым водяным паром при 300–650 °С в течении 1,5–2,5 ч с образо-

ванием диоксида железа по реакции 12, а фториды кальция и магния не подвергаются пирогидролиту. Далее полученный остаток выщелачивают разбавленным раствором соляной кислоты при температуре 50–60 °С и выдержке 2–3 ч с образованием раствора хлорида железа (FeCl_3) по реакции 13, который путем фильтрования отделяется от нерастворимого в соляной кислоте концентрата, состоящего по данным рентгенофазового анализа из фторидов кальция и магния.

Хлорид железа подвергается гидролизу в водных растворах под действием аммиачной воды (25 мас.% NH_3) при температурах 20–80 °С и pH = 7–8 по реакции 14 с образованием красного железоксидного пигмента (Fe_2O_3), который выпадает в осадок, выдерживается при заданной температуре не менее 1 ч и отделяется путем фильтрования от хлорида аммония (NH_4Cl). Из NH_4Cl регенерируются соляная кислота и аммиак по реакции 15, которые поступают на определенные стадии технологического процесса.

На рис. 2 изображена технологическая схема выщелачивания нефелиновых концентратов под действием водного раствора гидроdifторида аммония. На схеме в скобках обозначены химические реакции комплексной переработки нефелиновых

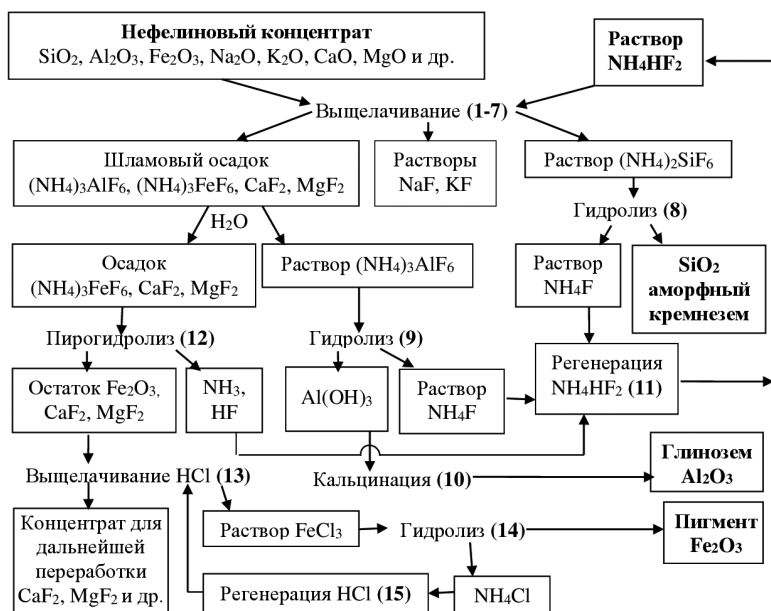


Рис. 2. Технологическая схема гидрохимической переработки нефелинового концентрата

концентратов, вероятности прохождения которых подтверждены термодинамическими расчетами (табл. 1). Применяемые дополнительные компоненты легко восстанавливаются с отсутствием твердых, жидких и газообразных отходов (реакции 11, 15), что позволяет многократно использовать их в технологическом процессе.

При комплексной переработке 100 кг нефелинового концентрата производства ОАО «Апатит» теоретически можно извлечь 43,19 кг аморфного кремнезема, 27,74 кг глинозема, 4,10 кг красного железистого пигмента, 13 кг фторида натрия и другие полезные компоненты. Среднемировая стоимость (долл./кг) нефелиновых концентратов составляет 0,06, гидрофторида аммония – 2,0, аммиачной воды – 0,1, соляной кислоты – 0,2, а конечных продуктов: аморфного кремнезема – 5,0, гидроксида алюминия – 0,2, глинозема – 0,45, красного железистого пигмента – 3,0, фторида натрия – 1,2.

Гидроксид алюминия используется при очистке воды, так как обладает способностью адсорбировать различные вещества, в медицине в качестве антацидного средства, как антипирен для подавления горения в пластиковых материалах, для производства металлургического и неметаллургического глинозема и в других отраслях промышленности. 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 строительной, резинотехнической, медицинской и косметических отраслях промышленности, для производства полупроводникового кремния, основы оптоволоконного кабеля и других целей. Красный железистый пигмент предназначен для получения высококачественных красок и в производстве бумаги, резины, пластмасс и других продуктов. Фторид натрия используется в металлургической промышленности как составная часть электролитического расплава при извлечении алюминия, в процессе варки стекла, изготовлении эмалей, флюсов, в промышленной химии как сырье для получения фторсодержащих соединений и других отраслях промышленности.

Заключение

Теоретическими и экспериментальными исследованиями выявлены оптимальные физико-химические условия обогаще-

ния нефелиновых концентратов в водных растворах фторидов аммония и аммиака. В результате разработан эффективный гидрохимический метод извлечения гидроксида алюминия, глинозема, нанодисперсного аморфного кремнезема и других полезных компонентов, который позволяет значительно уменьшить материальные и энергетические затраты и обеспечивает более экологически чистое и технологически безопасное получение конечной продукции по сравнению с существующими способами. Гидрохимический метод можно применять для комплексной переработки каолиновых и кианитовых концентратов и техногенных отходов — золы от сжигания углей тепловых электростанций. При промышленном освоении разработанного метода стоимость выпускаемых инновационных продуктов будет превышать в десятки и сотни раз стоимость исходного глиноземосодержащего сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Войткевич Г. В., Бессонов О. А.* Химическая эволюция земли. — М.: Недра, 1986. — 216 с.
2. *Макаров Д. В., Беляевский А. Т., Меньшиков Ю. П., Нестеров Д. П., Юсупова М. Ф.* Исследование механизма и кинетики взаимодействия порошкового нефелина с гидродифторидом аммония // Журнал прикладной химии. — 2007. — Т. 80, — № 2. — С. 177–182.
3. *Khalil N. M., Agila R., Othman H. A., Ewais E. M.* Improvement of the extraction efficiency of nanosized alumina from libyan clay // *InterCeram: International Ceramic Review*. 2009. Vol. 58, no 6, pp. 388–393.
4. *Римкевич В. С., Сорокин А. П., Гиренко И. В.* Фторидная технология переработки кианитовых концентратов с комплексным извлечением полезных компонентов // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2014. — № 7. — С. 137–147.
5. *Zhang W., Hu Z., Liu Y., Chen H., Gao S., Gaschnig R. M.* Total rock dissolution using ammonium bifluoride (NH_4HF_2) in screw-top teflon vials: a new development in open-vessel digestion // *Analytical Chemistry*. 2012. Vol. 84, no 24, pp. 10686–10693.
6. *Гулюта М. А., Андреев В. А., Буйновский А. С., Макасеев Ю. Н., Молоков П. Б., Софронов В. Л., Иванов З. С.* Исследование процесса активации упорных урансодержащих руд аммонийно-фторидными растворами // Известия Томского политехнического университета. — 2014. — Т. 324, — № 3. — С. 53–59.
7. *Римкевич В. С., Пушкин А. А., Гиренко И. В.* Разработка гидрохимического метода обогащения зольных техногенных отходов предприятий теплоэнергетики // Фундаментальные исследования. — 2015. — Ч. 23. — № 2. — С. 5156–5160.
8. *Мелентьев Г. Б., Делицын Л. М.* Нефелин — уникальное минералогическое сырье XXI века: ресурсно-экологические проблемы и приоритеты их решения // Экология промышленного производства. — 2004. — № 2. — С. 51–68.

9. Черкасов Г. Н., Прусевич А. М., Сухарина А. М. Небокситовое алюминиевое сырье Сибири. — М.: Недра, 1988. — 167 с.

10. Равдель А. А., Пономарева А. М. Краткий справочник физико-химических величин. — Л.: Химия, 1983. — 234 с.

11. Лидин Р. А., Андреева Л. П., Молочко В. А. Справочник по неорганической химии. — М.: Химия, 1987. — 320 с.

12. Tressaud A. Structural architecture and physical properties of some inorganic fluoride series: a review // Journal of Fluorine Chemistry. 2011. Vol. 132, no 10. pp. 651–659.

13. Demyanova L. P., Rimkevich V. S., Buynovskiy A. S. Elaboration of nanometric amorphous silica from quartz-based minerals using the fluorination method // Journal of Fluorine Chemistry. 2011. Vol. 132, no 12. pp. 1067–1071.

14. Стромберг А. Г. Семченко Д. П. Физическая химия. — М.: Химия, 1999. — 528 с.

15. Лайнер А. И., Еремин Н. И., Лайнер Ю. А., Певзнер И. З. Производство глинозема. — М.: Металлургия, 1978. — 344 с.

16. Дьяченко А. Н., Крайденко Р. И. Разделение кремний-железо-медно-никелевого концентрата фтораммониевым методом на индивидуальные оксиды // Известия Томского политехнического университета. — 2007. — Т. 311. — № 3. — С. 38–41. **ПЛАЭ**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

*Римкевич Вячеслав Сергеевич*¹ — кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, зав. лабораторией, e-mail: vrimk@yandex.ru,

*Пушкин Александр Андреевич*¹ — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, e-mail: pushkin@ascnet.ru,

*Чурушова Ольга Валерьевна*¹ — инженер, e-mail: churushova86@mail.ru,

¹ Институт геологии и природопользования ДВО РАН (ИГиП ДВО РАН), 675000, Благовещенск, Россия.

Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'. 2016. No. 8, pp. 346–359.

UDC 662.772

V.S. Rimkevich, A.A. Pushkin, O.V. Churushova

COMPLEX PROCESSING OF NEPHELINE CONCENTRATES BY HYDROCHEMICAL METHOD

Physico-chemical peculiarities of processes of hydrochemical processing of nepheline concentrates are investigated in this paper. The thermodynamics and kinetics of reactions of initial stock leaching in water solutions of hydrodifluoride and fluoride of ammonia with the receiving of hexafluosilicate, hexafluoaluminate and hexafluoferrat of ammonia and other compounds are described. Ferrum dioxide is extracted from ammonia hexafluoferrat insoluble in water by pyrohydrolysis, from which the ferrum chloride is received. Basic peculiarities of hydrolization of solvable fluoride-ammonium salts and ferrum chloride under influence of ammonia water with the generation of nanodispersed amorphous silica, aluminium hydroxide and red ferri-oxide pigment are revealed. Data by calcination of aluminium hydroxide with the receiving of metallurgical alumina are obtained. Additional reagents are reduced and entered to the stage

of technological processes. Hydrochemical method of amorphous silica with complex extraction of various useful components is developed as a result of carried out investigation.

Key words: nepheline concentrate, fluoride processing, hydrochemical method, complex extraction, amorphous silica, alumina, useful components.

AUTHORS

Rimkevich V.S.¹, Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, Senior Researcher, Head of Laboratory, e-mail: vrimk@yandex.ru,

Pushkin A.A.¹, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher, e-mail: pushkin@ascnet.ru,

Churushova O.V.¹, Engineer, e-mail: churushova86@mail.ru,

¹ Institute of Geology and Nature Management of Far Eastern Branch of Russia Academy of Sciences, 675000, Blagoveshensk, Russia.

ACKNOWLEDGEMENTS

The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, Project No. 14-05-00239a.

REFERENCES

1. Voytkovich G. V., Bessonov O. A. *Khimicheskaya evolyutsiya zemli* (Chemical evolution of the Earth), Moscow, Nedra, 1986, 216 p.
2. Makarov D. V., Belyaevskiy A. T., Men'shikov Yu. P., Nesterov D. P., Yusupova M. F. *Zhurnal prikladnoy khimii*. 2007, vol. 80, no 2, pp. 177–182.
3. Khalil N. M., Agila R., Othman H. A., Ewais E. M. Improvement of the extraction efficiency of nanosized alumina from libyan clay. *InterCeram: International Ceramic Review*. 2009. Vol. 58, no 6. pp. 388–393.
4. Rimkevich V.S., Sorokin A. P., Girenko I. V. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'*. 2014, no 7, pp. 137–147.
5. Zhang W., Hu Z., Liu Y., Chen H., Gao S., Gaschnig R. M. Total rock dissolution using ammonium bifluoride (NH₄HF₂) in screw-top teflon vials: a new development in open-vessel digestion. *Analytical Chemistry*. 2012. Vol. 84, no 24. pp. 10686–10693.
6. Gulyuta M. A., Andreev V. A., Buynovskiy A. S., Makaseev Yu. N., Molokov P. B., Sofronov V. L., Ivanov Z. S. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*. 2014, vol. 324, no 3, pp. 53–59.
7. Rimkevich V. S., Pushkin A. A., Girenko I. V. *Fundamental'nye issledovaniya*. 2015, part 23, no 2, pp. 5156–5160.
8. Melent'ev G. B., Delitsyn L. M. *Ekologiya promyshlennogo proizvodstva*. 2004, no 2, pp. 51–68.
9. Cherkasov G. N., Prusevich A. M., Sukharina A. M. *Neboksitovoe alyuminievoe syr'e Sibiri* (Reboxetine aluminum raw materials of Siberia), Moscow, Nedra, 1988, 167 p.
10. Ravdel' A. A., Ponomareva A. M. *Kratkiy spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin* (Quick reference physico-chemical variables), Leningrad, Khimiya, 1983, 234 p.
11. Lidin R. A., Andreeva L. P., Molochko V. A. *Spravochnik po neorganicheskoy khimii* (Handbook of inorganic chemistry), Moscow, Khimiya, 1987, 320 p.
12. Tressaud A. Structural architecture and physical properties of some inorganic fluoride series: a review. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2011. Vol. 132, no 10. pp. 651–659.
13. Demyanova L. P., Rimkevich V. S., Buynovskiy A. S. Elaboration of nanometric amorphous silica from quartz-based minerals using the fluorination method. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2011. Vol. 132, no 12. pp. 1067–1071.
14. Stromberg A. G., Semchenko D. P. *Fizicheskaya khimiya* (Physical chemistry), Moscow, Khimiya, 1999, 528 p.
15. Layner A. I., Eremin N. I., Layner Yu. A., Pevzner I. Z. *Proizvodstvo glinozema* (The production of alumina), Moscow, Metallurgiya, 1978, 344 p.
16. D'yachenko A. N., Kraydenko R. I. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*. 2007, vol. 311, no 3, pp. 38–41.