

ТҮЙІНДЕМЕ

Сынап селенидінің метал мен халькогенге диссоциациялануы жайлы жарияланған мәліметтерді талдау кезінде сынап селенидінің булы фазасында сынаптың болу пішіндері жайлы бірыңғай пікірдің жоқтығы анықталған, бірақ зерттеушілердің көпшілігі халькогенидтердің ыдырауы мен сынапты булы фазаға ауысуың басты үрдіс деп санайды. Осыған байланысты парциалды қысымдар диаграммасын құрастыру әдісің пайдаланумен және анықтамалық константаларды қолдану арқылы, газды фазаны булы селен деп ұсынған жағдайда қысымы - $1,3 \cdot 10^{-5} - 0,1$ МПа, температуралық интервалы 400 – 672 °С арналған халькогендерді дистилляциялық тазалау жағдайында сынап-селен жүйелерінің термодинамикалық тұрақты фазалары анықталды. Селенді дистилляциялық жағдайдағы тазалау мен шығаруға сынап селенидінің диссоциациялық әсерінің термодинамикалық зерттеулерінің нәтижесінде $T^{-1} - \ln p_{\text{Se}(g)} - \ln p_{\text{Hg}(g)}$, координаттарындағы парциалды қысымдардың диаграммасы құрастырылды, осының негізінде, кіші парциалды қысымда сынап буының термиялық тұрақты фазасының селенидтердің үстіндегі элементті сынап болып табылады, ал будағы үлкен сынап буының парциалды қысымдағы орнықты фаза сынап селениді болады. Сынап буының парциалды қысымының көтерілуі сынап селенидінің термиялық тұрақты аумағын кішірейтеді. Газтүрлес сынап пен оның кристалды селенидінің арасындағы тепе-теңдік аумағы селеннің қайнау температурасында құлдырай бастайды. Сынаптың парциалды бу қысымы атмосфералық қысымға тең болғанда селенидтердің қатар өмір сүру аумақтары құлдырайды. Кедей бастапқы құрамды сынап қоспалары мен селенді дистилляция үрдіспен бөліп алуда, тиісінше, сынап буының кішкене парциалды қысымында халькогенидтер бүтүрлес метал мен халькогендерге ыдырауы жүре бастайды,

Түйін сөздер: селен, сынап, сынап селениді, қысым, парциалды қысымдар диаграммасы, термодинамика.

РЕЗЮМЕ

При анализе опубликованных данных о диссоциации селенида ртути на металл и халькоген установлено отсутствие единого мнения о формах присутствия ртути в паровой фазе над ее селенидом, однако преобладающее большинство исследователей основным считают процесс разложения халькогенида и перевод ртути в паровую фазу. В этой связи, с применением метода построения диаграмм парциальных давлений и использованием справочных констант выполнено определение термодинамически стабильных фаз системы ртуть-селен применительно к условиям дистилляционного рафинирования халькогена для интервала температур 400 – 672 °С, давлений - $1,3 \cdot 10^{-5} - 0,1$ МПа, при допущении, что газовая фаза представлена парообразным селеном. В результате термодинамического исследования реакции диссоциации селенида ртути в условиях дистилляционного извлечения и рафинирования селена построена диаграмма парциальных давлений в координатах $T^{-1} - \ln p_{\text{Se}(g)} - \ln p_{\text{Hg}(g)}$, на основании которой установлено, что при малых парциальных давлениях пара ртути термически стабильной фазой над ее селенидом является элементарная ртуть, при значительных парциальных давлениях пара ртути устойчивой фазой в паре будет селенид ртути. Повышение парциального давления пара ртути уменьшает область термической стабильности селенида ртути. Область равновесия между газообразной ртутью и ее кристаллическим селенидом вырождается при температуре кипения селена. При парциальном давлении пара ртути, равном атмосферному, поле существования селенида также вырождается. В процессе дистилляционного разделения селена от примеси ртути в вакууме при малом содержании в исходном и, соответственно, малом парциальном давлении пара ртути, будет происходить разложение халькогенида на парообразный металл и халькоген.

Ключевые слова: селен, ртуть, селенид ртути, давление, диаграмма парциальных давлений, термодинамика

Received 05.02.2017.

УДК 661.48: 622.368.9

**Комплексное использование
минерального сырья. № 1. 2017.**

К. С. ТУРЕБЕКОВА^{1}, И. М. ОСКЕМБЕКОВ¹, Н. С. БЕКТУРГАНОВ²,
Ж. С. ОСКЕМБЕКОВА¹, Г. Л. КАТКЕЕВА¹*

¹*Химико-металлургический институт имени Абишева, Караганда, Казахстан,
kakosh-94@mail.ru

²*Казахстанская Национальная академия естественных наук, Астана, Казахстан*

О ВОЗМОЖНОСТИ ФТОРО-СУЛЬФАТОАММОНИЙНОГО ВСКРЫТИЯ БАРИТОВОГО СЫРЬЯ

Резюме: Рассмотрена теоретическая возможность применения усовершенствованной фторидной технологии для переработки баритосодержащих отходов, полученных при флотационном обогащении сложной по минералогическому составу баритополиметаллической руды и имеющих в своем составе, %: до 37 барита; более 1 в сумме меди, свинца и цинка; до 0,3 редких металлов. Технология предусматривает совместное использование бифторида и сульфата аммония для удаления оксида кремния

и перевода большинства компонентов сырья в сульфаты в температурном интервале 473–673 К. Теоретическая возможность применения фторо-сульфатоаммонийной технологии обоснована результатами термодинамического анализа взаимодействия компонентов сырья с бифторидом и сульфатом аммония в интервале температур 298,15–800 К. Получены температурные зависимости энергии Гиббса реакций фторирования и сульфатизации компонентов баритового сырья. Установлено, что в температурном интервале 298,15–800 К высока вероятность фторирования компонентов сырья кроме сульфата бария, оксида титана и сульфида меди. Определена последовательность взаимодействия со фторирующим реагентом в виде ряда BaO , Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Li_2O , Al_2O_3 , CaO , Ga_2O_3 , MgO , V_2O_5 , PbO , Fe_2O_3 , ZrO_2 , ZnO , CuO , TiO_2 , PbS , ZnS , BaSO_4 , CuS , в котором уменьшается вероятность взаимодействия. Установлено, что в температурном интервале 298,15–800 К компоненты сырья, кроме кремния и сульфида меди, с высокой вероятностью подвергаются сульфатизации. Определена последовательность взаимодействия с сульфатирующим реагентом в виде ряда TiF_4 , ZrF_4 , VF_3 , BaF_2 , PbF_2 , FeF_3 , CuF_2 , ZnF_2 , LiF , CaF_2 , YF_3 , GaF_3 , MgF_2 , AlF_3 , ScF_3 , в котором уменьшается вероятность взаимодействия. Сделан вывод, что при спекании с сочетанием бифторида и сульфата аммония возможно вскрытие баритового сырья и перевод его компонентов в сульфатную форму кроме сульфидной меди.

Ключевые слова: термодинамический анализ, техногенные отходы, барит, медь, цинк, свинец, редкие металлы, фторидная технология, обескремнивание

Введение. Непрерывное возрастание потребности в рудном сырье ведет к ускоренной отработке богатых месторождений и к вводу в эксплуатацию месторождений с пониженным содержанием полезных компонентов. Вследствие этого увеличивается удельный выход промышленных отходов на единицу выпускаемой продукции на всех этапах производства.

Основная масса отходов горнорудного производства возникает при обогащении руд. При этом 75–85 % основных металлов, учтенных в поставляемых рудах, извлекают в одноименные концентраты, а остальную часть складывают в отвалах. Руды большинства месторождений комплексные и наряду с основными компонентами, определяющими их промышленную ценность, содержат примеси благородных и редких металлов, которые часто в основной своей массе уходят с хвостами обогащения. В результате этих потерь в хвостохранилищах горно-обогажительных предприятий количество ценных компонентов соизмеримо с запасами природных месторождений.

Проблема переработки отходов горнорудного производства заключается в раскрытии сростков рудных минералов с кремнийсодержащими минералами пустой породы. Применяемые в промышленности способы вскрытия сырья – механические (измельчение) и химические (кислотные, щелочные, аммиачные, карбонатные и другие) [1], по разным причинам не позволяют в полной мере решить проблему. Перспективным направлением является применение фторидной технологии, основанной на использовании фтораммонийных солей [2, 3]. Фтораммонийный метод обеспечивает полное вскрытие кремнийсодержащего сырья, селективное удаление кремния в виде гексафторосиликата аммония, получение оксида кремния высокой чистоты и регенерацию вскрывающего реагента [4, 5].

Для совершенствования фторидной технологии нами использовано сочетание вскрывающих

реагентов – бифторида и сульфата аммония [6–8]. Бифторид аммония предназначен для обескремнивания сырья, сульфат аммония – для перевода компонентов сырья в водорастворимое состояние. Кроме того сульфат аммония обеспечивает эффективное использование бифторида аммония. Бифторид аммония на этапе фторирования расходуется не только на кремний, но и на взаимодействие с другими компонентами сырья. При сульфатизации высвобождаются фторид-ионы, которые идут на связывание остатков кремния.

Метод фторо-, сульфатоаммонийного вскрытия можно применить для переработки баритсодержащих отходов. Данные отходы образованы при обогащении барито-полиметаллической руды одного из месторождений Центрального Казахстана [9]. Они имеют в своем составе ценные компоненты (таблицы 1 и 2), по которым их можно классифицировать как промышленное полиметаллическое баритовое сырье. Баритсодержащие отходы обладают преимуществом перед минеральным сырьем – не требуют затрат на извлечение из недр и измельчение.

Термодинамические расчеты с обсуждением полученных результатов. Принципиальная возможность фторо-сульфатоаммонийного вскрытия баритсодержащих отходов обоснована в работе результатами термодинамического анализа взаимодействия компонентов сырья с бифторидом и сульфатом аммония в интервале 298,15–800 К с использованием данных [10, 11].

Процесс фторирования компонентов баритового сырья бифторидом аммония можно представить протекающим в три стадии. На первой стадии идет диссоциация сложных соединений сырья на простые соединения и диссоциация бифторида аммония на фторид водорода и аммиак. На второй стадии идет образование простых фторидов металлов, на третьей – связывание простых фторидов в двойные фториды. Принципиальной здесь является вторая стадия. Рассмотрим ее вероятность.

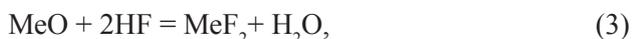
Таблица 1 – Химический и вещественный состав баритосодержащих отходов

Компонент	Содержание, %	Компонент	Содержание, %
SiO ₂	40,0	CaO	0,7
BaSO ₄	37,0	Zn	0,6
Al ₂ O ₃	5,3	Pb	0,5
Fe	4,6	Cu	0,2
S	6,8	Na ₂ O	0,8
MgO	0,6	K ₂ O	1,1

Таблица 2 – Редкометалльный состав баритосодержащих отходов

Компонент	Содержание, г/т	Компонент	Содержание, г/т
Li	20	V	25
Be	0,6	Ga	8
Ti	2500	Sc	8
Zr	80	Y	15

Взаимодействие оксидов, сульфидов металлов и сульфата бария с фторидом водорода на второй стадии можно представить в виде



где Me – Mg, Ca, Ba, Cu, Zn, Pb,



где Me – Cu, Zn, Pb,



где Me – Al, Fe, Ga, Sc, Y, V,



где Me – Ti, Zr.

О вероятности этих взаимодействий можно судить по изменению стандартной энергии Гиббса.

Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса взаимодействия с фторидом водорода представлена на рисунках 1-4.

Согласно полученной зависимости при температуре 473 К, при которой предусмотрено проводить фторирование, стандартная энергия Гиббса реакции для оксидов металлов кроме титана имеет отрицательное значение. Следовательно, вероятность взаимодействия этих оксидов с фторидом

водорода высока. Для титана протекание процесса фторирования при данной температуре имеет слабую вероятность. Повышение температуры не способствует увеличению вероятности взаимодействия.

Участие сульфата бария и сульфидов металлов в реакции фторирования при температуре 473 К маловероятно.

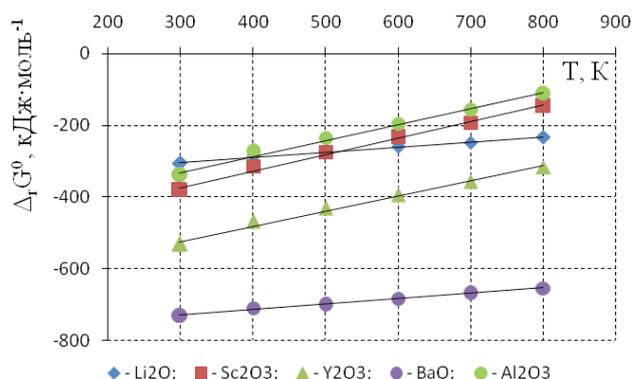


Рисунок 1 – Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции фторирования оксидов Li, Sc, Y, Ba, Al

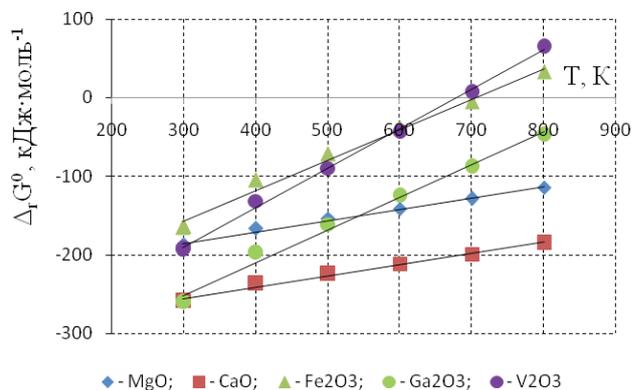


Рисунок 2 – Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции фторирования оксидов Mg, Ca, Fe, V

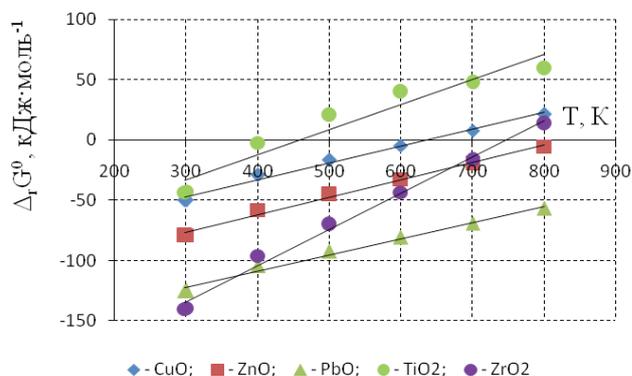


Рисунок 3 – Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции фторирования оксидов Cu, Zn, Pb, Ti, Zr

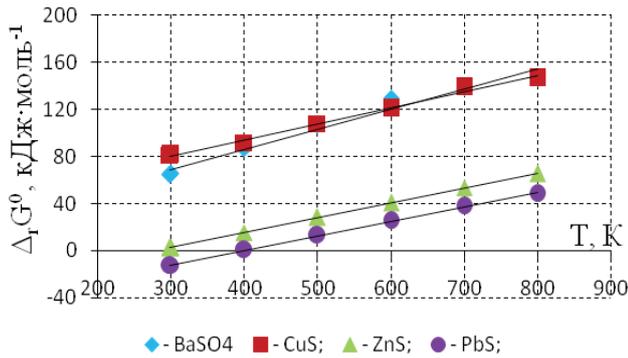


Рисунок 4 - Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции сульфата бария и сульфидов металлов с фторидом водорода

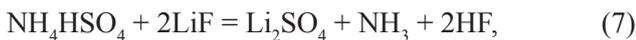
По результатам термодинамического анализа взаимодействия с фторидом водорода оксиды, сульфиды металлов и сульфат бария можно расположить в ряд по мере возрастания стандартной энергии Гиббса реакции при температуре 473 К: BaO; Y₂O₃; Sc₂O₃; Li₂O; Al₂O₃; CaO; Ga₂O₃; MgO; V₂O₃; PbO; Fe₂O₃; ZrO₂; ZnO; CuO; TiO₂; PbS; ZnS; BaSO₄; CuS. В данном ряду уменьшается вероятность взаимодействия.

После фторирования компонентов сырья во взаимодействие вступает сульфат аммония, протекает процесс сульфатизации.

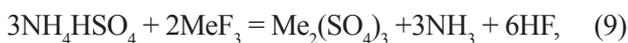
Процесс сульфатизации фторидов металлов тоже можно представить протекающим в две стадии. На первой стадии образуются простые сульфаты металлов. На второй стадии идет образование двойных сульфатов. Принципиальной является первая стадия, которую следует рассмотреть.

Необходимо учесть, что при температуре 673 К, при которой предусмотрено проводить процесс сульфатизации, сульфат аммония претерпевает превращение в гидросульфат, а двойные фториды металлов превращаются в простые фториды.

Взаимодействие гидросульфата аммония с простыми фторидами металлов можно представить в виде



где Me – Mg, Ca, Ba, Cu, Zn, Pb,



где Me – Al, Fe, Ga, Sc, Y, V,



где Me – Ti, Zr.

О вероятности этих взаимодействий можно судить по изменению стандартной энергии Гиббса.

Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакций сульфатизации представлена на рисунках 5 и 6.

Согласно полученной зависимости изменение стандартной энергии Гиббса реакции простых фторидов исследуемых металлов с гидросульфатом аммония принимает отрицательные значения для лития с 556 К, для магния с 669 К, для кальция с 552 К, для бария с 405 К, для меди с 498 К, для цинка с 526 К, для свинца с 450 К, для алюминия с 707 К, для железа с 597 К, для галлия с 657 К, для скандия с 752 К, для иттрия с 650 К, для ванадия с 585 К, для титана с 422 К, для циркония с 475 К.

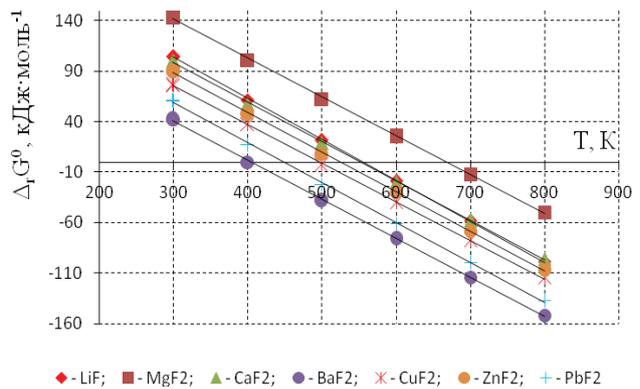


Рисунок 5 – Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции фторидов Li, Mg, Ca, Ba, Cu, Zn, Pb с гидросульфатом аммония

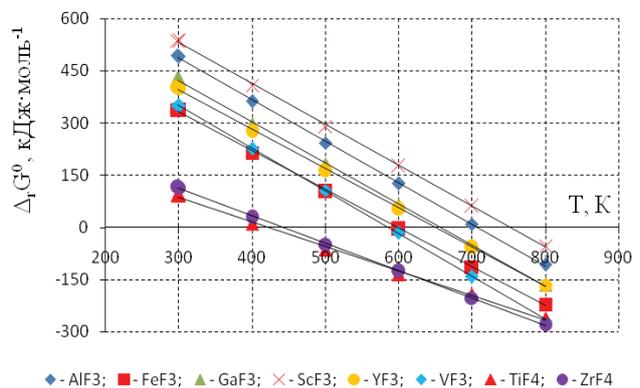


Рисунок 6 – Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции фторидов Al, Fe, Ga, Sc, Y, V, Ti, Zr с гидросульфатом аммония

По результатам термодинамического анализа взаимодействия с гидросульфатом аммония

фториды металлов можно расположить в ряд по мере возрастания стандартной энергии Гиббса реакции при температуре 673 К: TiF_4 ; ZrF_4 ; VF_3 ; BaF_2 ; PbF_2 ; FeF_3 ; CuF_2 ; ZnF_2 ; LiF ; CaF_2 ; YF_3 ; GaF_3 ; MgF_2 ; AlF_3 ; ScF_3 . В данном ряду уменьшается вероятность взаимодействия.

Компоненты сырья, которые не подвергаются фторированию, могут участвовать во взаимодействии с сульфатом аммония. Поэтому следует рассмотреть возможность сульфатизации сульфидов металлов.

Взаимодействие сульфидов металлов с гидросульфатом аммония можно представить в виде



где Me – Cu, Zn, Pb.

О вероятности этих взаимодействий можно судить по изменению стандартной энергии Гиббса.

Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса взаимодействия сульфидов металлов с гидросульфатом аммония представлена на рисунке 7.

Сульфатизации при температуре 673 К с высокой вероятностью может подвергаться сульфид свинца. Взаимодействие для сульфида цинка имеет слабую вероятность. Сульфатизация сульфида меди маловероятна.

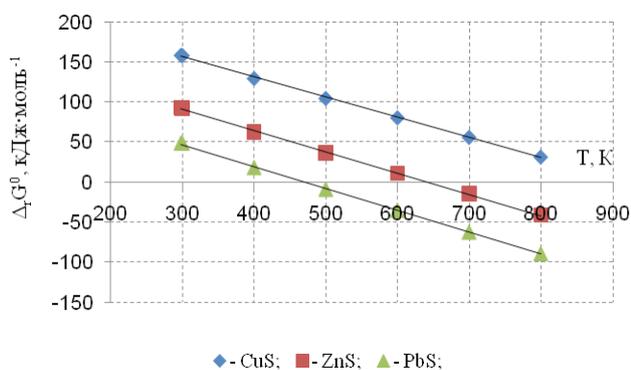


Рисунок 7 – Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции сульфидов металлов с гидросульфатом аммония

Выводы. На основании результатов термодинамического анализа можно ожидать, что в процессе спекания баритового сырья с сочетанием реагентов бифторида и сульфата аммония в температурном интервале 473–673 К будет происходить вскрытие сырья и переход его компонентов в сульфатную форму кроме сульфидной меди.

1 Solano E., Galver J., Arana R. Solubilizacion del aluminio de minerales arcillosos por ataque acide // *Rev.met. CENIM.*-1992. - V. 28, № 2. - P. 119-121.

2 Андреев А., Дьяченко А.Н. Фторидные технологии – будущее химической промышленности // *Химия и бизнес.* – 2009. - №5. - С. 10.

3 Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Технологии химического обогащения и разделения полиметаллического сырья месторождений Казахстана. // *Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья.* Плаксинские чтения. – 2014: матер. междунар. совещ. – Алматы, Казахстан, 16-19 сентября 2014. – С. 54- 57.

4 Крайденко Р.И. Фтороаммонийное разделение многокомпонентных силикатных систем на индивидуальные оксиды: автореф. дис. ...канд. хим. наук: 05.17.02. / Томский политехнический университет. – Томск, 2008. – 21 с.

5 Kenneth M. Sancier, Vijay Kapur. Silicon Oxidation in Fluoride Solutions // *Journ. Electrochem. Soc.* – 1980 – V. 127 – № 8. – P. 1848 - 1851.

6 Инновац. Пат. 27032. РК. Способ получения глинозема и кремнезема из угольной золы / Оскембеков И.М., Бектурганов Н.С., Оскембекова Ж.С., Каткеева Г.Л., Шарипова З.М., Акубаева М.А., Шинбаева У.Б.; опубл. 14.06.2013, бюл. № 6.

7 Шарипова З.М., Елемесова З.С., Оскембеков И.М., Бектурганов Н.С., Гейнц Л.В. Термодинамический анализ взаимодействия в системе $Al_2O_3-NH_4HF_2-(NH_4)_2SO_4$ // *Вестник КарГУ, сер. Хим.* – 2013. – № 2. – С. 52-55.

8 Оскембеков И.М., Каткеева Г.Л., Бектурганов Н.С., Акубаева М.А. О термодинамической возможности вскрытия угольной золы фторо- и сульфатоаммонийными солями // 5 Междунар. науч. конф.: матер. конф. – Вена, Австрия – 23 сентября 2014. – С. 138-145.

9 Техногенное минеральное сырье рудных месторождений Казахстана. Справочник / Под ред. А.А. Абдулина, Х.А. Бесплаева, Э.С. Воцалевского, Даукеева С.Ж., Мирошниченко Л.А. – Алматы: Информ.-аналит. центр геол. и мин. ресурсов, 2013. – 122 с

10 Термические константы веществ. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html> (дата обращения: 15.11.2016).

11 База данных Ивтантермо. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.chem.msu.ru/rus/handbook/ivtan/welcome.html> (дата обращения: 15.11.2016).

REFERENCES

1 Solano E., Galver J., Arana R. Solubilizacion del aluminio de minerales arcillosos por ataque acide. *Rev.met. CENIM.* **1992.** 28, 2. 119-121. (in French)

2 Andreev A., D'yachenko A.N. *Ftoridnye tekhnologii – budushchee khimicheskoy promyshlennosti* (Fluoride technology - the future of the chemical industry). *Khimiya i biznes = Chemistry and business.* **2009.** 5. 10. (in Russ.)

3 D'yachenko A.N., Krajdenko R.I. *Tekhnologii khimicheskogo obogashcheniya i razdeleniya polimetallicheskogo syr'ya mestorozhdenij Kazakhstana* (Technologies of chemical enrichment and separation of polymetallic raw materials deposits in Kazakhstan). *Progressivnye metody obogashcheniya i kompleksnaya pererabotka prirodnogo i tekhnogennogo mineral'nogo syr'ya* (Plaksinskie chteniya – 2014): *mater. mezhdunar. soveshch.* (Advanced enrichment methods and complex processing of natural and technogenic mineral raw materials (Plaksin readings – 2014):

Proceedings of Internation. Meeting). Almaty, Kazakhstan, 16-19 September 2014. 54-57. (in Russ.)

4 Kraidenko R.I. *Ftoroammonijnnoe razdelenie mnogokomponentnykh silikatnykh sistem na individual'nye oksidy* (Fluoride ammonium separation of multicomponent silicate systems into individual oxides) *Avtoref. dis. kand. khim. nauk.* (Abstract of thesis ... PhD, Chem. Sci.):05.17.02. / Tomsk Polytechnic University. Tomsk, 2008. 21. (in Russ.)

5 Kenneth M. Sancier, Vijay Kapur. Silicon Oxidation in Fluoride Solutions. *Journ. Electrochem. Soc.* 1980. 127, 8. 1848 - 1851. (in Eng.)

6 Innov. Pat. 27032 KZ. *Sposob polucheniya glinozema i kremnezema iz ugol'noj zoly* (The method for producing alumina and silica from coal ash). / Oskembekov I.M., Bekturganov N.S., Oskembekova Zh.S., Katkeeva G.I., Sharipova Z.M., Akubaeva M.A., Shinbaeva U.B. Opubl. 14.06.2013. 6. (in Russ.)

7 Sharipova Z.M., Elemesova Z.S., Oskembekov I.M., Bekturganov N.S., Gejnc L.V. *Termodinamicheskij analiz vzaimodejstviya v sisteme $Al_2O_3-NH_4HF_2-(NH_4)_2SO_4$* (Thermodynamic analysis of interactions in the system $Al_2O_3-NH_4HF_2-(NH_4)_2SO_4$). *Vestnik KarGU, seriya Khimiya = Herald of*

the Karaganda State University, Chemistry series. 2013. 2. 52-55. (in Russ.)

8 Oskembekov I.M., Katkeeva G.L., Bekturganov N.S., Akubaeva M.A. *O termodinamicheskoy vozmozhnosti vskrytiya ugol'noj zoly ftoro- i sulfatoammonijnnyimi solyami* (On the thermodynamic possibility of opening of fluoro coal ash and sulfate ammonium salts). 5 *Mezhd. nauch. konf.: mater. konf.* (5th Intern. Sci. Conf.: Proceedings) Vienna, Austria, 23 September 2014, 138-145. (in Russ.)

9 *Tekhnogennoe mineral'noe syr'e rudnykh mestorozhdenij Kazakhstana. Spravochnik.* (Industrial waste mineral raw material of ore deposits of Kazakhstan. Reference book) Edited by A.A. Abdulina, H.A. Bespaeva, Je.S. Vocalevskogo, S.Zh. Daukeeva, L.A. Miroshnichenko. Almaty: Geology&resources ministry inform.-analit. center. 2013. 122. (in Russ.)

10 *Termicheskie konstanty veshchestv* (Thermal constants of substances). [Electron resource]. <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html> (date of access: 15.11.2016). (in Russ.)

11 Baza dannykh Ivtanthermo (Database Ivtanthermo). [Electronic resource]. <http://www.chem.msu.ru/rus/handbook/ivtan/welcome.html> (date of access: 15.11.2016). (in Russ.)

ТҮЙІНДЕМЕ

Минералогиялық құрамы күрделі және құрамында, %: 37-ге дейін барит, 1-ден аса мыс, қорғасын мен мырыш, 0,3-ге дейін сирек металдары бар барит-полиметалдық кенінен флотациялық байыту арқылы алынған баритқұрамдас қалдықтарды өңдеу үшін жетілдірілген фторидті технологиясын қолданудың теориялық мүмкіндігі қарастырылды. Аммоний бифториді мен сульфатын бірлестіре қолдана отырып 473 – 673 К температуралық аралықта шикізатты кремнийсіздеу және оның көптеген компоненттерін сульфатқа айналдыру технологиясы қарастырылды. Фтор- сульфатаммонийлік технологияның басты қолдануының теориялық мүмкіндігі 298,15–800 К температура аралығында шикізат компоненттерінің аммоний бифториді және сульфатымен өзара әрекеттесуінің термодинамикалық талдау нәтижелеріне негізделген. Баритті шикізат компоненттерін фторлау және сульфаттау реакцияларының Гиббс энергиясының температуралық тәуелділіктері алынды. 298,15–800 К температуралық аралықта барий сульфаты, титан оксиді және мыс сульфидінен басқа шикізат компоненттерін фторлау ықтималдылығы жоғары екендігі анықталды. Фторлаушы реагентпен өзара әрекеттесудің қатар реті алынды BaO, Y₂O₃, Sc₂O₃, Li₂O, Al₂O₃, CaO, Ga₂O₃, MgO, V₂O₃, PbO, Fe₂O₃, ZrO₂, ZnO, CuO, TiO₂, PbS, ZnS, BaSO₄, CuS, онда әрекеттесудің ықтималдылығы азаятыны анықталды. 298,15 – 800 К температуралық аралықта кремний және мыс сульфидінен басқа шикізат компоненттері жоғары ықтималдықпен сульфаттануға ұшыратылатыны анықталды. Сульфаттаушы реагентпен өзара әрекеттесудің қатар реті алынды TiF₄, ZrF₄, VF₃, BaF₂, PbF₂, FeF₃, CuF₂, ZnF₂, LiF, CaF₂, YF₃, GaF₃, MgF₂, AlF₃, ScF₃, онда әрекеттесудің ықтималдылығы азаятыны анықталды. Аммоний бифториді және сульфатымен біріктіре күйдіру кезінде бариттік шикізаттың ыдырата ашылуы және мыс сульфидінен басқа оның компоненттерінің сульфатты күйге ауысуы мүмкін деген қорытынды шығарылды.

Түйінді сөздер: термодинамикалық талдау, техногендік қалдықтар, барит, мыс, мырыш, қорғасын, сирек металдар, фторидті технология, кремнийсіздендіру.

ABSTRACT

In the paper we discuss the theoretical possibility of improved fluorine technology application for recycling barium-containing wastes produced at flotation concentration of complicated by mineral composition barium-polymetallic ore. The waste contains, %: up to 37 barium; 0.3 rare metals; over 1 total copper, lead and zinc. The technology suggests combined use of bi-fluoride and ammonium sulfate for the removal of silicon dioxide and transformation of majority of raw material components into sulfate form at 473–673 K. In general, theoretical possibility of fluorine-ammonium sulfate method application is based on results of thermodynamic analysis of waste components interaction with bi-fluoride and ammonium sulfate within 298,15–800 K. Temperature dependences of Gibbs energy for the reactions of fluorination and sulfation of barium wastes' components were obtained in the process. It was found that at 298.15-800 K the probability of fluorination of the components, except barium sulfate, titanium oxide and copper sulfate, is sufficiently high. Sequence of the substances interaction with fluoridizer is determined as follows row: BaO, Y₂O₃, Sc₂O₃, Li₂O, Al₂O₃, CaO, Ga₂O₃, MgO, V₂O₃, PbO, Fe₂O₃, ZrO₂, ZnO, CuO, TiO₂, PbS, ZnS, BaSO₄, CuS, beginning from highest interaction probability. It was found that at 298.15-800 K the probability of the components sulfation, except silicon and copper sulfide, is sufficiently high. Sequence of substances interaction with sulfatizing reagent is determined as follows row: TiF₄, ZrF₄, VF₃, BaF₂, PbF₂, FeF₃, CuF₂, ZnF₂, LiF, CaF₂, YF₃, GaF₃, MgF₂, AlF₃, ScF₃, beginning from highest interaction probability. The conclusion was made that sintering with combined use of bi-fluoride and ammonium sulfate gives possibility for processing of barium waste with its components transformation into sulfate form, except copper sulfide.

Keywords: thermodynamic analysis, industrial waste, barite, copper, zinc, lead, rare metals, fluoride technology, silicon removal

Поступила 26.01.2017.