

## Түйіндеме

Мақалада фосфор өндірісінің қождарынан сирек жер металдарын азот қышқылды ерітіндімен ерітінділеу үрдісінің режимін анықтау нәтижелері келтірілген. Ғылыми-техникалық жарияланымдардан сирек жер металдарын фосфорқұрамды шикізаттан алу үшін негізінен апатитті кендер, оларды өңдегенде алынатын концентраттар немесе аралық өнімдер қолданылатыны анықталды. Зерттеу нәтижелерін өңдеу формальді кинетика теңдеулерін және Пиллинг-Бедвордс ( $z_{П-Б}$ ) критерияларын қолдана отырып бастапқы жылдамдықтар әдісімен жүргізілді. Графикалық әдіспен ерітінділеу температурасына тәуелді СЖМ-құрамды қосылыстардың азот қышқылды ерітіндісімен әрекеттесу жылдамдығы есептелді. Температураны 60 °С-дан 90 °С жоғарылату  $\Sigma$ СЖМ ерітіндіге бөлінуіне әсер етпейтіні көрсетілген, орта есеппен ~ 97 - 98% құрайды.  $\lg w - 1/T$  логарифм тәуелділігінен белсендірілген активтену энергиясының мәні ~ 2,4 кДж/моль болатыны анықталған. Рентгенфазалық және ИК-спектроскопиялық талдау әдістерін қолдана отырып кектердің фазалық құрамы анықталды. Қожды азот қышқылымен ерітінділеу үрдісі кезінде  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  – кремний қышқылының гелі түзілетіні анықталды. Кремнегель шлак бөлшектерін орап алуға әрекет етеді және оларға азот қышқылы ерітіндісінің әрекет ету әсеріне кедергі болады. Алынған зерттеу нәтижелері ерітінділеу үрдісінің ішкі диффузиялық аймақта жүретіндігін дәлелдейді.

**Түйін сөздер:** фосфорлы қож, ерітінділеу, сирек жер металдар, бөліп алу, кек, жылдамдық, активтену энергиясы.

## Summary

The article presents the results of determining the mode of the leaching process of rare earth metals (REMs) during the nitric acid decomposition of slag from phosphorus production. According to scientific and technical publications, phosphorus containing raw materials such as apatite ores, concentrates, or intermediate products of their processing are used for production of rare-earth metals. Processing by nitric acid is the most suitable for phosphorus slag leaching. An experimental data was analyzed by using method of "initial rate" - the equation of formal kinetics and criterion-Pilling-Bedford's ( $z_{P-B}$ ). It was shown that REMs in the slag is presented by carbonate-apatite  $\text{Ca}_{10}[\text{PO}_4]_6\text{CO}_3$  or rare earth apatite and compound  $\text{La}_2\text{S}_3$ . The choice of the nitric acid concentration for slag leaching with a maximum transfer REM into solution was substantiated. The dependence of the  $\Sigma$ REMs recovery into solution on mixing intensity and duration was studied. By applying graphic method, rates of interaction of the REM-containing compounds with a solution of nitric acid, depending on the temperature of leaching were calculated. It is shown that an increase in temperature from 60 to 90 °C virtually have no effect on the recovery of  $\Sigma$ REMs into solution (~ 97 - 98%). By applying the logarithmic dependence  $\lg w - 1/T$ , the value of apparent activation energy ~ 2.4 kJ/mol was determined. The phase composition of cakes was studied by using X-ray and infrared spectroscopic analysis. It was determined that during the process of slag leaching by solution of nitric acid, gel of silicic acid -  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  is being formed. The silica gel is conducive to covering slag particles and prevents access to them of nitric acid solution. The obtained experimental data represents that the leaching process takes place in internal diffusion area.

**Key words:** phosphorus slag, leaching, rare-earth metals, recovery, cake, rate, activation energy.

*Поступила 08.12.2015.*

УДК 669.712:661.862.36

Комплексное использование  
минерального сырья. № 1. 2016.

*В. А. КОВЗАЛЕНКО\*, Н. М.-К. САДЫКОВ, И. Ж. МАНАПОВ*

*АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, \*kovza40@mail.ru*

## ПЕРЕРАБОТКА КАОЛИНИТОВЫХ ГЛИН ФТОРИДНЫМ МЕТОДОМ С ПОЛУЧЕНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ

Изучен процесс переработки каолинитовых глин фторидным методом с получением первоначально гексафторсиликата аммония и затем - аморфного кремнезема. Осуществлено спекание каолинитовой глины с фтористым соединением - гидродифторидом аммония с разделением шихты на газовую фазу в виде гексафторсиликата аммония и нелетучих твердых фтористых соединений. Спекание проведено в высокотемпературной электропечи с реактором, сообщающимся с десублиматором для улавливания, охлаждения и конденсации газовой фазы. Проведен термодинамический анализ возможных реакций и изменений энергии Гиббса. Анализ полученных данных показал, что в процессе спекания основные минералы каолинитовой глины взаимодействуют с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , причем все реакции являются экзотермичными. Установлены оптимальные технологические условия процесса фторирования: ступенчатое повышение температуры спекания от 230 до 550 °С, продолжительность процесса - 240 мин, соотношение каолинитовой глины к гидродифториду аммония 1:2. Извлечение кремния в газовую фазу с образованием гексафторсиликата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  составило 98,6 %. При взаимодействии раствора гексафторсиликата аммония с концентрированным раствором аммиака

ка происходит осаждение аморфного кремнезема с выходом 98,9 %. Для удаления кристаллизационной воды полученный диоксид кремния прокаливали при температуре 800 °С, при этом изменяется форма связи аморфного кремнезема с водой - от прочной химической и координационной до слабой адсорбционной. Прокаленный аморфный кремнезем представляет собой аморфную монофазу  $\beta$ -SiO<sub>2</sub> - дисперсный крестобалит. По методу Брунауэра - Эммета - Теллера определена удельная поверхность и рассчитан размер частиц аморфного кремнезема. В результате работы получена белая сажа марки БС - 120.

**Ключевые слова:** каолинистая глина, гидрофторид аммония, спекание, гексафторсиликат аммония, аммиачный раствор, аморфный кремнезем.

**Введение.** В настоящее время в Казахстане наблюдается рост различных отраслей промышленности, базирующихся на применении соединений кремния, которые используются в резинотехнической, химической и металлургической промышленности. Соединение кремния – гексафторсиликат аммония – применяется в тяжелой промышленности при литье сплавов магния, как пестицид в сельском хозяйстве, антисептик для защитной пропитки древесины, для фторирования воды и получения аморфного кремнезема.

Аморфный кремнезем или белая сажа - тонкодисперсная двуокись кремния ( $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) применяется в качестве усиливающего наполнителя синтетических и полимерных материалов. Белая сажа улучшает механические характеристики, повышает теплостойкость и огнестойкость протекторных резиновых шин, работающих в тяжелых условиях [1 - 2].

В связи с этим, учитывая потребности резинотехнической, химической и металлургической промышленности, разработка способов получения соединений кремния является актуальной.

Перспективным источником для получения соединений кремния являются каолинистые глины, представляющие многокомпонентные оксидные системы.

По геологическим оценкам Казахстан обладает значительными запасами каолинистых глин, содержащих повышенное количество кремнезема - 60 - 70 %, глинозема - 15 - 25 %. Одним из источников каолинистого сырья является Алексеевское месторождение, расположенное в Акмолинской области на территории Республики Казахстан.

По данным полуколичественного рентгенофазового анализа фазовый состав каолинов следующий, %: кварц - 55,0; каолинит - 43,3; мусковит - 1,7. По цвету каолин бывает разного оттенка - белый, серый и желтоватый. Содержание окрашивающих оксидов составляет 0,1 - 1,0 % [3].

При переработке высококремнистого сырья основной проблемой является присутствие в них значительного количества оксида кремния. Оксид кремния является трудно вскрываемой составля-

ющей, поэтому, прежде чем из высококремнистого сырья выделить другие компоненты, необходимо решить проблему извлечения кремнезема.

При применении для удаления кремнезема классических - щелочных, сульфидных или хлорных технологий, силикатные минералы, находящиеся в высококремнистом сырье, препятствуют извлечению других необходимых компонентов. Другие известные технологии являются энергозатратными.

Одним из технологических способов селективного извлечения кремнезема из высококремнистых руд может быть фторидный метод. Фтор является самым активным, электроотрицательным элементом, обладает необычайной реакционной способностью и образует фторидные соединения почти со всеми химическими элементами, причем во многих случаях протекающие реакции характеризуются высокой интенсивностью. Главное преимущество фторидного метода – высокая селективность и экзотермический характер химических реакций, определяющих значительный процент удаления кремнезема из исходного сырья.

Наиболее эффективное и высокое извлечение оксида кремния из высококремнистого сырья происходит при его спекании с гидрофторидом аммония -  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . Гидрофторид аммония относится к нетоксичным веществам, взрывобезопасен, пожаробезопасен, не представляет существенной экологической опасности и становится эффективным фторирующим реагентом в процессе нагревания [4].

При использовании гидрофторида аммония скорость фторирования резко возрастает из-за дополнительного атома фтора в составе фторирующего реагента [5].

В то же время при использовании фтористых соединений существенной проблемой является выбор аппаратного материала. Практически для любых экспериментов, с применением фторирующих реагентов, должна применяться химически устойчивая аппаратура. Медь, никель, сталь, тефлон - основные используемые материалы. Химически устойчивы при работе с фтори-

дами также изделия из графита, полиэтилена и фторопласта.

**Методы исследований.** Идентификацию составляющих каолиновой глины, твердых соединений гексафторсиликата аммония, аморфного кремнезема определяли химическим, рентгенофазовым и рентгенофлуоресцентным методами анализов. Рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализы были выполнены на приборах D8 Advance (Bruker) с  $\alpha$  - Co излучением и волно-дисперсионном спектрометре Axios. Концентрацию фтора определяли ионометрическим методом, аммиака - титрованием. Спекание каолиновой глины с гидродифторидом аммония осуществлено в высокотемпературной электропечи марки ПТ 0,75/12,5.

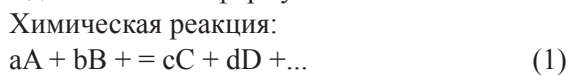
**Объект исследования, реагенты.** Для исследований использована каолиновая глина Алексеевского месторождения Республики Казахстан. В качестве реагентов применены гидродифторид аммония и аммиачный раствор.

**Экспериментальная часть и обсуждение результатов.** Для лабораторных исследований была отобрана представительная проба каолиновой глины Алексеевского месторождения.

Химический состав каолинов Алексеевского месторождения следующий, мас. %: SiO<sub>2</sub> - 72,6; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 17,91; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,35; Na<sub>2</sub>O - 0,15; K<sub>2</sub>O - 0,6; потери при прокаливании - 6,3.

Так как наиболее эффективное извлечение оксида кремния из высококремнистого сырья происходит при его спекании с гидродифторидом аммония - NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>, то был изучен этот процесс. Для исследования процесса спекания был предварительно проведен термодинамический анализ возможных реакций и изменений энергии Гиббса при взаимодействии гидродифторида аммония с основными компонентами каолиновой глины. Энергия Гиббса - величина, показывающая изменение энергии в ходе химических реакций, дает ответ на принципиальную возможность их протекания. Величина изменения энергии Гиббса зависит от температуры, природы и концентрации взятых и образующихся веществ.

Вычисление термодинамических параметров возможных реакций фторирования при спекании каолиновой глины с гидродифторидом аммония проводили согласно формулам:



Теплоемкость:

$$C_p = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T + c \cdot 10^5 \cdot T^2 + d \cdot 10^{-6} \cdot T^3, \quad (2)$$

где a, b, c, d - соответствующие коэффициенты в уравнениях теплоемкости веществ, участвующих в реакции, значения которых для каждого компонента взяты в справочной литературе [6 - 7].

Энтальпия реакции:

$$\Delta H = (c \cdot H_C + d \cdot H_D + \dots) - (a \cdot H_A + b \cdot H_B + \dots), \quad (3)$$

где - H<sub>A</sub>, H<sub>B</sub>, H<sub>C</sub>, H<sub>D</sub> - энтальпии соединений, входящих в реакцию

$$H = H_{298} + \int_{298}^T C_{pd} T + H_{\text{фаз}} \quad (4)$$

Энтропия реакции:

$$\Delta S = (c \cdot S_C + d \cdot S_D + \dots) - (a \cdot S_A + b \cdot S_B + \dots), \quad (5)$$

где - S<sub>A</sub>, S<sub>B</sub>, S<sub>C</sub>, S<sub>D</sub> - энтропии соединений, входящих в реакцию

$$S = S_{298} + \int_{298}^T (C_p/T) \cdot dT + H_{\text{фаз}} / T_{\text{фаз}} \quad (6)$$

Энергия Гиббса:

$$\Delta G = (c \cdot G_C + d \cdot G_D + \dots) - (a \cdot G_A + b \cdot G_B + \dots), \quad (7)$$

где - G<sub>A</sub>, G<sub>B</sub>, G<sub>C</sub>, G<sub>D</sub> - энергия Гиббса соединений, входящих в реакцию

$$G = H - TS \quad (8)$$

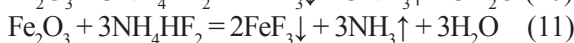
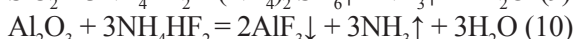
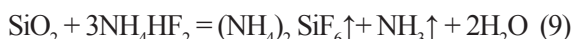
Термодинамические характеристики соединений, необходимые для расчета в стандартном состоянии, сведены в таблицу 1.

Таблица 1 - Термодинамические характеристики соединений, участвующих в реакции при температуре 298 К

Соединение	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ Дж/моль К	$C_p$ , Дж/моль К	$\Delta G$ , кДж/моль
SiO <sub>2</sub>	-910,857	41,463	44,54	-923,219
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1675,704	50,91	77,208	-1690,875
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-823,016	87,348	103,721	-849,045
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	-2680,559	284,47	247,902	-2765,347
NH <sub>3</sub>	-45,946	192,76	35,867	-103,388
H <sub>2</sub> O	-285,841	69,912	75,228	-306,675

Значения термодинамических параметров исследуемых веществ рассчитаны с помощью программного обеспечения HSC 5.1 при изменении температуры процесса спекания от 25 до 550 °С [6 - 7].

Протекание реакций спекания описывается следующими уравнениями:



Для реакций (9 - 11) вычислены термодинамические характеристики (таблица 2, 3, 4).

Таблица 2 - Расчетные значения  $\Delta H$  (кДж/моль) и  $\Delta G$  (кДж/моль) реакций гидрофторирования  $\text{SiO}_2$

Температура, К	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль
$\text{SiO}_2 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$		
298	180	4
503	140	-34
673	117	-229
723	98	-790
773	-8	-830
823	-96	-870

Термодинамические расчеты показали, что образование гексафторсиликата аммония -  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  - при температурах 100 - 200 °С ( $\Delta G_{100} > 0$ ) не происходит. Его образование начинает протекать при температуре выше 230°С.

Термодинамические данные гидрофторирования оксида алюминия представлены в таблице 3, оксида железа – в таблице 4.

Таблица 3 - Расчетные значения  $\Delta H$  (кДж/моль) и  $\Delta G$  (кДж/моль) реакций гидрофторирования  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Температура, К	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{AlF}_3 + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$		
298	100	17
503	85	-10
673	65	-141
723	-5	-281
773	-74	-397
823	-144	-495

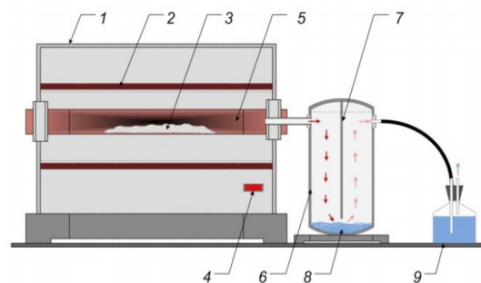
Таблица 4 - Расчетные значения  $\Delta H$  (кДж/моль) и  $\Delta G$  (кДж/моль) реакций гидрофторирования  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Температура, К	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{FeF}_3 + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$		
298	177	8
503	173	-0,7
673	142	-79
723	74	-225
773	6	-348
823	-62	-454

При анализе термодинамических показателей взаимодействия компонентов каолиновой глины с гидрофторидом аммония определено, что в процессе спекания минералы сырья взаимодействуют с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , причем все реакции являются экзотермичными.

Спекание каолиновой глины Алексеевского месторождения с гидрофторидом аммония осуществлено в лабораторных условиях в высокотемпературной электропечи марки ПТ 0,75/12,5.

Приготовленную шихту помещали в реактор печи. Реактор изготовлен из нержавеющей стали марки - 12Х18Н10Т и сообщается с десублиматором; внутренняя часть десублиматора разделена экраном для улавливания, охлаждения и конденсации газовой фазы (рисунок 1).



1 - высокотемпературная электропечь; 2 - электронагреватели; 3 - шихта; 4 - терморегулятор; 5 - реактор; 6 – десублиматор; 7 - разделительный экран десублиматора; 8 - твердая фаза конденсата; 9 - емкость для улавливания паров воды и аммиака

Рисунок 1 - Установка для спекания шихты, улавливания и конденсации газовой фазы

Установлен оптимальный технологический режим процесса спекания: ступенчатое повышение температуры спекания - от 230 до 550 °С, продолжительность процесса - 240 мин, соотношение каолиновой глины к гидрофториду аммония 1 : 2.

Печь нагревалась по режиму: 230 °С - выдержка 80 мин, 400 °С - 80 мин, 550 °С - 80 мин. Во время спекания, при температуре 230 °С, происходит выделение паров воды и газообразного аммиака, которые улавливаются и поглощаются водным раствором в приемной емкости.

При дальнейшем нагревании шихты, за счет увеличения температуры и различия в давлении паров, фтор изоморфно замещает ионы кислорода в соединениях каолиновой глины. Это приводит к разделению системы на газовую фазу в виде гексафторсиликата аммония -  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  и нелетучих фтористых соединений алюминия и железа ( $\text{AlF}_3, \text{FeF}_3$ ), концентрирующихся в твердой фазе спека [8].

Улавливание сублимированного газа осуществляется в десублиматоре, где газовая фаза конденсируется в твердое состояние. Сублимация гексафторсиликата аммония в газовую фазу осуществляется практически полностью и достигает 98,6 %. Средний химический состав конденсированной фазы включает, мас. %:  $\text{SiF}_4$  - 86,8;  $\text{NH}_4$  - 11,47;  $\text{AlF}_3$  - 1,46;  $\text{FeF}_3$  - 0,13;  $\text{CaF}_2$  - 0,03;  $\text{TiF}_4$  - 0,023;  $\text{KF}$  - 0,08 [8].

Рентгенофазовый полуколичественный анализ полученного конденсата отразил наличие в

нем, только одного основного соединения - гексафторсилката аммония -  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  - 100 % (рисунок 2).

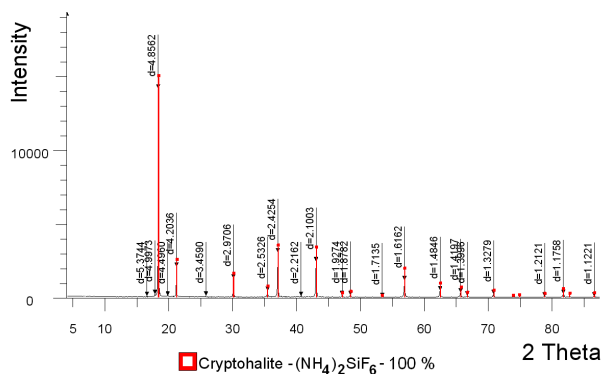


Рисунок 2 - Дифрактограмма конденсата гексафторсилката аммония

Гексафторсилкат аммония хорошо растворим в воде, поэтому полученный конденсат растворяется, нерастворимые примеси отфильтровываются, отделяются и объединяются со спеком. Спек перерабатывается на последующем этапе технологии.

После фильтрации водный раствор гексафторсилката аммония состава, г/дм<sup>3</sup>:  $\text{SiO}_2$  - 59,7; F - 32,6;  $\text{NH}_4$  - 22,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 1,7;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 0,1 взаимодействует с раствором аммиака ( $\text{C}_{\text{NH}_3}$  - 235,0 г/дм<sup>3</sup>) с целью извлечения кремнезема. Соотношение растворов 2 : 1.

Реакция взаимодействия протекает по уравнению:



В результате реакции происходит мгновенное образование суспензии аморфного кремнезема (рН пульпы = 8 - 9), причем использование концентрированного раствора аммиака наиболее эффективно. Извлечение диоксида кремния в твердую фазу составляет - 98,9 %.

После фильтрации и промывки полученный диоксид кремния подвергается сушке, а затем, для удаления кристаллизационной воды, прокаливанию при температуре 800 °С. При прокаливании изменяется форма связи аморфного кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ) с водой - от прочной химической и координационной до слабой адсорбционной.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что прокаленный аморфный кремнезем представляет собой аморфную монофазу -  $\beta\text{-SiO}_2$  - дисперсный кристобалит (рисунок 3).

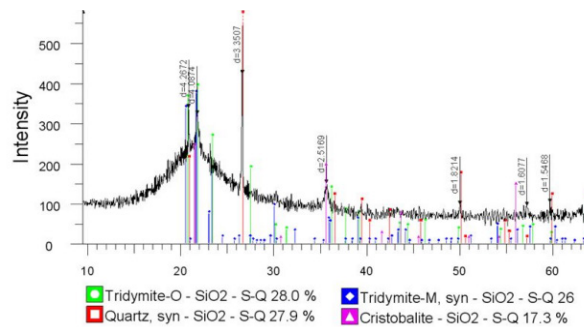


Рисунок 3 - Дифрактограмма аморфного кремнезема после прокаливания

Рентгенофлуоресцентный анализ прокаленного аморфного кремнезема отразил наличие в его составе, мас. %:  $\text{SiO}_2$  - 92,1;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 0,10;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 0,12; CaO - 0,08;  $\text{TiO}_2$  - 0,05.

Из значений удельной поверхности и плотности рассчитан размер частиц полученного аморфного кремнезема по формуле -  $D = 6/S_{\text{уд}} \cdot \rho$ .

Плотность для различных видов белой сажи в среднем равна 1875 кг/м<sup>3</sup>. Удельная поверхность рассчитывалась из отношения общей площади поверхности пробы к ее массе. Для расчета площади поверхности твердых материалов использовался метод Брунауэра - Эммета - Теллера. По количеству газа, пошедшего на образование монослоя, расчетного значения поперечного сечения молекул адсорбата и массы пробы прокаленного аморфного кремнезема определена удельная поверхность, которая составила -  $S_{\text{уд}} - 161,7 \text{ м}^2/\text{г}$  [9 - 12]. Соответственно, размер частиц аморфного кремнезема составил - 19,8 нм. В результате получена белая сажа марки БС - 120 (ГОСТ 18307 - 78).

Маточный раствор после фильтрации аморфного кремнезема содержит, г/дм<sup>3</sup>:  $\text{NH}_4$  - 47,8; F - 74,3;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 0,16;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 0,003;  $\text{SiO}_2$  - 1,83 и направляется в сборный приемник для регенерации гидрофторида аммония посредством упаривания. Регенерация  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  позволяет возвращать гидрофторид аммония в технологический цикл для многократного повторного использования, что существенно снижает затраты производства.

**Выводы.** Проведены исследования с целью разработки фторидной технологии переработки высококремнистого сырья - каолиновых глин - путем спекания с гидрофторидом аммония и определены технологические режимы и оптимальные условия получения соединений кремния - гексафторсилката аммония и аморфного кремнезема.

Фтораммонийный способ переработки каолиновых глин с получением химических соединений кремния представляет практический интерес для нужд резинотехнической, химической и металлургической промышленности.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Римкевич В.С., Пушкин А.А., Маловицкий Ю.Н., Демьянова Л.П., Гиренко И.В. Изучение процессов фторидной переработки небокситовых руд // Журнал прикладной химии. - 2009. - Т. 82, Вып. 1. С. 8.
- 2 Римкевич В.С., Пушкин А.А., Маловицкий Ю.Н. Комплексная переработка каолиновых концентратов способом фторидной металлургии // Известия вузов. Цветная металлургия. - 2010. - № 2. - С. 29 - 36.
- 3 Ковзаленко В.А., Сарсенбай Г., Садыков Н.М.-К., Имангалиева Л.М. Каолины - некондиционное алюмосиликатное сырье // Комплексное использование минерального сырья. - 2015. - № 3. - С. 32 - 37.
- 4 Дьяченко А.Н., Андреев А.А. Переработка алюмосиликатных руд фторидным методом // Новые огнеупоры. - 2006. - № 5. - С. 8 - 11.
- 5 Patent 5242670 US. Method for hydrofluoric acid digestion of silica alumina matrix material for the production of silicon tetrafluoride, aluminum fluoride and other residual metal fluorides and oxides / Ronald C. Gehringer; publ. 07.09.1993.
- 6 Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. - Л.: Химия, 1977. - 389 с.
- 7 Глушко В.П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. - М.: Наука, 1979. - 440 с.
- 8 Иннов. патент 26588 РК. Способ получения гексафторсиликата аммония / Ковзаленко В.А., Садыков Н.М.-К., Бейсембекова К.О., Мылтыкбаева Л.А., Гладышев С.В., Абдулвалиев Р.А. опубл. 2012 Бюл. № 12.
- 9 Zubakha S.V. Polycondensation of orthosilicic acid in hydrothermal solutions at different temperatures, pH values and 5 ionic strengths // Glass Physics and Chemistry. - 2007. - V. 33 (1). - P. 4449.
- 10 Barabash R.M., Zaitsev V.N., Kovalchuk T.V. Temperature Fluorination of Silica by a Nonaqueous Solution of  $\text{NH}_4\text{F}$  // J. Phys Chem. B. - 2003. - V. 107. - P. 4497.
- 11 Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. - М.: Химия, 1968. - 304 с.
- 12 Brown P., Spalding R. E., Revelle D. O., Tagliaferri E., Worden S. P. The flux of small near-Earth objects colliding with the Earth. Nature - 2002. - № 420 - P. 273-274

## REFERENCES

- 1 Rimkevich V.S., Pushkin A.A., Malovickij Yu.N., Dem'yanova L.P., Girenko I.V. *Izuchenie processov ftoridnoj pererabotki neboksitovykh rud* (Studying of non-bauxite ores

fluoride processing). *Zhurnal prikladnoj khimii = Journal of applied chemistry*. **2009**. 82. 1. 8. (in Russ.)

- 2 Rimkevich V.S., Pushkin A.A., Malovickij Yu.N. *Kompleksnaya pererabotka kaolinovykh koncentratov sposobom ftoridnoj metallurgii*. (Complex processing of kaolin concentrate by method of fluoride metallurgy). *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya = Proceedings of universities. Non-ferrous metallurgy*. **2010**. 2. 29-36. (in Russ.)

- 3 Kovzalenko V.A., Sarsenbaj G., Sadykov N.M.-K., Imangaliev L.M. *Kaoliny - nekonditsionnoe alyumosilikatnoe syr'e*. (Kaolins - substandard aluminosilicate materials). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resources*. **2015**. 3. 32-37. (in Russ.)

- 4 D'yachenko A.N., Andreev A.A. *Pererabotka alyumosilikatnykh rud ftoridnym metodom*. (Aluminosilicate ores processing by fluoride method). *Novye огнеупоры = New refractories*. **2006**. 5. 8-11. (in Russ.)

- 5 Patent 5242670 US. *Method for hydrofluoric acid digestion of silica alumina matrix material for the production of silicon tetrafluoride, aluminum fluoride and other residual metal fluorides and oxides*. Ronald C. Gehringer. Publ. 07.09.1993. (in Eng.)

- 6 Ryabin V.A., Ostroumov M.A., Svit T.F. *Termodinamicheskie svoystva veshchestv*. (Thermodynamic properties of substances). *Spravochnik* (Directory). Leningrad: Khimiya (Chemistry). **1977**. 389. (in Russ.)

- 7 Glushko V.P. *Termodinamicheskie svoystva individual'nykh veshchestv*. (Thermodynamic properties of individual substances). *Spravochnik* (Directory). Moscow: Nauka (Science). **1979**. 440. (in Russ.)

- 8 Innov. patent 26588. RK. *Sposob polucheniya geksaforsilikata ammoniya* (The process for producing ammonium hexafluorosilicate) Kovzalenko V.A., Sadykov N.M.-K., Bejsembekova K.O., Myltykbaeva L.A., Gladyshev S.V., Abdulvaliev R.A. Publ. **2012**. 12 (in Russ.)

- 9 Zubakha S.V. Polycondensation of orthosilicic acid in hydrothermal solutions at different temperatures, pH values and 5 ionic strengths. *Glass Physics and Chemistry*. **2007**. 33 (1). 4449. (in Eng.)

- 10 Barabash R.M., Zaitsev V.N., Kovalchuk T.V. Temperature Fluorination of Silica by a Nonaqueous Solution of  $\text{NH}_4\text{F}$ . *J. Phys Chem. B*. **2003**. 107. 4497. (in Eng.)

- 11 Matusevich L.N. *Kristallizatsiya iz rastvorov v khimicheskoy promyshlennosti*. (Crystallization from solutions in the chemical industry). Moscow: Khimiya (Chemistry) **1968**. 304. (in Russ.)

- 12 Brown P., Spalding R. E., Revelle D. O., Tagliaferri E., Worden S. P. The flux of small near-Earth objects colliding with the Earth. *Nature*. **2002**. 420. 273-274. (in Eng.)

## Түйіндеме

Алдымен аммоний гексафторсиликатын, одан кейін аморфты кремнеземді алу арқылы каолинді сазды фторлы әдіспен өңдеу үрдісі зерттелді. Шикіқұрам аммоний гексафторсиликаты түріндегі газды фазаға және ұшпайтын қатты фторлы қосылыстарға айырылатын каолинді саздың фторлы қосылыс - аммоний гидродифторидімен күйежентектелуі жүзеге асырылды. Күйежентектелу жоғары температуралы электр реакторында жүзеге асырылды. Реактор десублиматормен жалғасқан. Десублиматордың ішкі бөлігі газдық фазаны жинау, суыту және конденсациялау үшін экранмен екіге бөлінген. Мүмкін болатын реакцияларға және Гиббс энергиясының өзгеруіне термодинамикалық талдау жүргізілді. Термодинамикалық параметрлерді талдау кезінде барлық реакциялар экзотермиялық болатыны белгілі болды. Себебі, онда каолинді саздың негізгі минералдары мен  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  өзара әрекеттеседі. Фторлау үрдісінің қолайлы технологиялық шарттары анықталды. Олар: күйежентектелу температурасының сатылы артуы 230 дан 550 °С дейін, үрдіс ұзақтығы – 240 мин, каолин сазының аммоний гидродифторидіне қатынасы 1:2. Аммоний гексафторсиликаты ( $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ) түзілетін газдық фазаға кремнийдің бөліну дәрежесі - 98,6 % құрады. Аммоний гексофторсиликатының ерітіндісі аммиактың концентрленген ерітіндісімен әрекеттескенде шығымы 98,9 % болатын аморфты кремнезем тұнбаға түседі. Кристалданған суды шығару үшін, алынған кремний диоксиді 800°С температураға дейін қыздырылады. Нәтижесінде аморфты кремнеземнің сумен байланысының түрі (формасы) – күшті химиялық және координациялық байланыстан және әлсіз адсорбциялық байланысқа дейін өзгереді. Қыздырылғаннан кейін аморфты кремнезем рентгенаморфтық монофаза -

$\beta$ -SiO<sub>2</sub> - дисперстік кристобалит түрінде болады. Брунауер - Эммет – Теллер әдісі бойынша меншікті беттік қабаты және аморфты кремнезем бөлшектерінің мөлшерлері анықталды. Жұмыс қорытындысы бойынша БС - 120 маркалы ақ ұнтақ күйе алынды.

**Түйін сөздер:** каолинді саз, аммоний гидрофториді, күйежентектелу, аммоний гексофторсиликаты, аммиак ерітіндісі, аморфты кремнезем.

### Summary

Processing of kaolin by fluoride method with obtaining compounds of silicon - ammonium hexafluorosilicate and amorphous silica is investigated. Kaolin clay sintering with fluoride - ammonium hydrogen difluoride with a separation of charge to the gas phase in the form of ammonium hexafluorosilicate and nonvolatile solid fluorides was carried out. Sintering is realized in a high-temperature electric furnace with reactor communicates with desublimator for collecting, cooling and condensation of the gaseous phase. The thermodynamic parameters of possible reactions and changes of the Gibbs energy were analyzed. An analysis showed that in the process of sintering the main minerals of the kaolinite clays interact with NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>, and all of the reactions are exothermic. The optimum technological conditions of the fluorination process: temperature stepped rising from 230 up to 550 °C, time 240 minutes, ratio of kaolin clay to the ammonium bifluoride 1 : 2 were determined. Extraction of the silicon into the gas phase with forming ammonium hexafluorosilicate (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> was – 98,6 %. At reaction of dissolved ammonium hexafluorosilicate with a concentrated solution of ammonia amorphous silica is precipitated with yield 98,9 %. To remove crystallization water produced silica was burned at temperature 800 °C. At that form of amorphous silica and water communication is changed from a strong chemical and coordination to the weak adsorption. Burned amorphous silica is amorphous single phase -  $\beta$ -SiO<sub>2</sub> - cristobalite dispersed. By the method of Brunauer - Emmett - Teller specific surface is determined and calculated the size of particles of amorphous silica. As the work result carbon white of BS-120 brand was obtained.

**Key words:** kaolinite clay, ammonium difluoride, caking, ammonium hexafluorosilicate, ammonia solution, amorphous silica, carbon white.

Поступила 23.12.2015.

УДК 661.882.22-14

Комплексное использование  
минерального сырья. № 1. 2016.

*М. А. НАЙМАНБАЕВ\**, *Н. Г. ЛОХОВА*, *Ж. А. БАЛТАБЕКОВА*, *А. Е. АБИШЕВА*,  
*Г. К. МАЛДЫБАЕВ*

*АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, \*madali\_2011@inbox.ru*

## ПОЛУЧЕНИЕ РУТИЛОВОГО КОНЦЕНТРАТА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ТИТАНОМАГНЕТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТЫМЛАЙ<sup>1</sup>

Дефицит ильменитового сырья в Республике Казахстан для выплавки титановых шлаков актуализирует к поиску альтернативного титаносодержащего сырья в частности титаномагнетитов. Особый интерес представляет месторождение Тымлай в Юго-Восточной части Шу-Илийского водораздела, в пределах Карасайского рудного узла с содержанием железа - 30,4 и диоксида титана – 10 %, а после обогащения титаномагнетитовый концентрат содержит Fe - 52,4; TiO<sub>2</sub> - 16,06 %. Для исследований использовали титановый шлак, полученный при электроплавке титаномагнетитового концентрата месторождения Тымлай. Шлак от руднотермической плавки титаномагнетита состоит в основном из алюмосиликатов и силикотитанатов натрия, титанатов магния и кальция, диоксида и низших оксидов титана. В связи с этим, основной задачей исследователей, занимающихся проблемой переработки низкотитановых шлаков, является их химическое обогащение. Для повышения качества титанового шлака были проведены следующие технологические операции: спекание шлака с гидроксидом натрия; выщелачивание спека водой с целью удаления водорастворимых примесей. Для сокращения количества операций выщелачивание примесей соляной кислотой совмещали с пиролизом титановой кислоты; полученный рутиловый концентрат (85 % TiO<sub>2</sub>, 7,66 % SiO<sub>2</sub>) обескремнивали обработкой раствором гидроксида натрия. При этом получен кондиционный рутиловый концентрат с содержанием диоксида титана 91-92 и диоксида кремния 1,7-2,0 %. На основании результатов проведенных исследований предложена технологическая схема получения кондиционного рутилового концентрата из низкотитанового шлака.

**Ключевые слова:** титаномагнетит, титановый шлак, химическое обогащение, обескремнивание, рутил

<sup>1</sup> Физико-химические исследования проведены к.т.н., зав. лабораторией физических методов анализа Г.С. Рузахуновой