

- 8 Karavajko G.I., Rossi Dzh., Agate A., Grudnev S., Avakyan Z.A. *Biogekhnologiya metallov* (Biotechnology of metals). *Prakticheskoe rukovodstvo* (Practical guide). Moscow: Vneshtorgizdat, **1989**. 51-54. (in Russ.)
- 9 Netrusova A.I. *Praktikum po mikrobiologii*. (Workshop on microbiology). Moscow: Akademiya. **2005**, 608. (in Russ.)
- 10 Johnston A., Booth C. Plant pathologist's pocketbook. London: Common Wealth Mycological Institute. **1983**, 520. (in Eng.)
- 11 Vogel A.I. Vodel's textbook of quantitative chemical. London: A.I. Vogel, **1989**. 690. (in Eng.)
- 12 Hafezov I., Calev D. *Atomno-adsorbtsionnyj analiz* (Atomic-adsorption analysis). *Per. s bolg.pod red.* (translation from Bulgarian under editorship of S.Z. Yakovleva). Leningrad: Khimiya. **1983**, 144. (in Russ.)

ТҮЙІНДЕМЕ

Мақала гидрometаллургияның, сондай-ақ биотехнологиялық әдістерді уранды жерасты ұңғыма арқылы шаймалау тәжірибесіне енгізудің өзекті мәселелеріне арналған. Жұмыста қабатқа айдалатын технологиялық ерітіндінің тотығу-тотықсыздану әлеуетін арттыратын шала тотыққан темірді (Fe^{2+}) тотыққанға (Fe^{3+}) иондарды тотықтандыруға қабілетті *Acidithiobacillus ferrivorans* SU-4, UZ-1, UZ-2, UZ-3 хемолитотрофты микроағзалардың психротолерантты штамдары сипатталған. Осы микроағзалар экономикалық және экологиялық жақтан қазіргі кезде қолданылатын тотықтырғыштарға жақсы балама болар еді. Биотехнологиялық тәсілді қолданудың тағы бір маңызды жақсы қыры – уран кендерінде өнеркәсіптік өндіруді жасайтын мөлшерде сирек және сиреккерлік металдардың ассоциациясы бар. Модельді объект ретінде құрамында селен, германий және скандий бар Семізбай U (Ақмола облысы) кен орнының технологиялық ерітінділері зерттелінді. Жұмыста СМ және СЖМ биоаккумуляциялауы мен биосорбциялауына қабілетті түрлі микроағзалар зерттелінді, оның үшеуі потенциалды биосорбенттер ретінде іріктелді, сондай-ақ олардан консорциум құрылды. *Rhizopus* sp. FZ-1, *Monoraphidium* sp. CZ және *Pseudomonas putida* KS28 микроағзалар негізінде FZ-1 : CZ : KS28 ара қатынаспен 1:3:2 тең 196, 95 және 71 мг/г селенді сұрыптауға және жинақтауға қабілетті консорциум құрылды. Осылайша, биотехнологияны гидрometаллургияға одан әрі жетілдіру қазіргі кен орындарының табыстылығын едәуір арттыруға және қарқынды тау-кен өндірісті аймақтарға экологиялық жүктемені төмендетуге мүмкіндік береді.

Түйінді сөздер: жер асты ұңғымалы уран шаймалау, биотехнология, биосорбция, сирек кездесетін және сирек-жер металдар.

ABSTRACT

The article covers current issues of hydrometallurgy, particularly, biotechnological methods implementation into underground-well leaching of uranium. The work describes psychrotolerant strains of chemolithotrophic microorganisms *Acidithiobacillus ferrivorans* SU-4, UZ-1, UZ-2, UZ-3, which are able to oxidize ferrous ions (Fe^{2+}) to ferric ions (Fe^{3+}) and therefore increasing redox potential of the technological solution pumped into a reservoir. These microorganisms could be a good alternative to currently used oxidant in terms of ecological and economical side. Use of the biotechnological method has also another significantly positive aspect: uranium ore comprise associations of rare and rare-earth metals in the amount allowed for industrial-scale production. As a model object the technological solutions from a deposit Semizbay U (Akmola region) containing selenium, germanium and scandium were studied. The research focused on different microorganisms those are capable of biosorption and bioaccumulation of rare and rare-earth metals, particularly three of them were selected as potential biosorption agents and were used to create a consortium. The consortium was formed by using *Rhizopus* sp. FZ-1, *Monoraphidium* sp. CZ and *Pseudomonas putida* KS28 with the ratio of 1:3:2, respectively. This consortium was able to accumulate 196 mg/g of selenium, 95 mg/g of germanium and 71 mg/g of scandium. Thus, further implementation of biotechnology into hydrometallurgy will significantly help to improve profitability of current deposits as well as to decrease impact to environment of regions with intensive mining industries.

Key words: underground-well uranium leaching, biotechnology, biosorption, rare and rare-earth metals

Поступила 11.10.2017

УДК 549.615.22 + 66.011

Комплексное использование
минерального сырья. № 4. 2017.

Г. Ф. КРИСЕНКО*, Д. Г. ЭПОВ, Е. Б. МЕРКУЛОВ, М. А. МЕДКОВ

Институт химии Дальневосточного отделения Российской Академии наук, Владивосток, Россия,

*e-mail: Krisenko@ich.dvo.ru

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДАТОЛИТОВОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ГИДРОДИФТОРИДОМ АММОНИЯ

Резюме: В статье представлены результаты исследований возможности комплексной переработки датолитового минерального сырья гидрофторидом аммония. Вскрытие датолитового минерального сырья гидрофторидом аммония проводили при температуре 150 °С и массовом соотношении датолитовой руды к фторирующему реагенту 1:2,3 в никелевом контейнере, который помещали в реактор с электрообогревом. Используются методы термогравиметрического, рентгенофазового, рентгено-флюо-

ресцентного и химического анализов. Термогравиметрическое исследование показало, что процессы, протекающие при гидрофторидном вскрытии датолитовой руды и датолитового концентрата, имеют аналогичный характер и практически совпадают по температурным интервалам, однако при фторировании руды наблюдается интенсивное газовыделение, которое отсутствует при фторировании концентрата. Для предотвращения интенсивного газовыделения при фторировании руды предложено выдерживать шихту при комнатной температуре до полного фторирования CaCO_3 . Установлено, что фторирование датолитового минерального сырья гидрофторидом аммония протекает с образованием комплексных фтораммониевых солей бора, кремния, железа и CaF_2 . Показано, что водное выщелачивание профторированного сырья позволяет отделить кальций в виде флюорита с концентрацией не ниже 95 %, а выдерживание профторированной датолитовой руды при температуре 395 °С в течение 1 ч позволяет извлечь в газовую фазу до 99,8 % кремния и бора. Для разделения смеси фтораммониевых солей бора и кремния предложено использовать возгонку или аммиачный гидролиз. Предложены два варианта технологической схемы переработки датолитовой руды гидрофторидом аммония с получением товарных продуктов: фторобората аммония, кремнефторида аммония, аморфного кремнезема, плавиковошпатового концентрата и охры, что будет способствовать рациональному использованию данного минерального сырья.

Ключевые слова: датолитовое минеральное сырье, гидрофторид аммония, фторирование, выщелачивание, возгонка, фтороборат аммония, гексафторосиликат аммония

Введение. Бор и его соединения находят широкое применение во многих отраслях промышленности, в том числе в металлургии для увеличения жаропрочности и коррозионной стойкости сталей, в ядерной энергетике как компонент сплавов для регулирующих устройств ядерных реакторов, в урановых и солнечных батареях, в ракетной технике, в медицине, сельском хозяйстве и др.

Крупнейшее в России месторождение бора находится в Приморском крае и представлено в основном боросиликатным минералом датолитом. Разрабатывает это месторождение горно-химическая компания «Бор», выполняющая все работы по подготовке добытой рудной массы к обогащению и химической переработке полученного концентрата. Обогащительная фабрика накладывает жесткие ограничения качества минерального сырья и тем самым оказывает большое влияние на величину вовлекаемых в переработку запасов, что отрицательно влияет на экономику добывающего предприятия. Например, в 2014 г. при переработке 800 тысяч тонн датолитовой руды с содержанием B_2O_3 ~8,7 % было получено 300 тысяч тонн датолитового концентрата с содержанием B_2O_3 18,3 %.

В этом плане расширить возможности добывающих предприятий по вовлечению в освоение более бедных руд позволит возможность применения химического передела борсодержащего минерального сырья, минуя стадию получения концентрата.

В настоящее время датолитовый концентрат перерабатывают концентрированной серной кислотой с последующей кристаллизацией борной кислоты [1]. Применение серной кислоты предполагает использование дорогостоящей кислотостойкой аппаратуры и организацию на месте переработки датолитового концентрата сернокислотного производства, что значительно усложняет и удорожает процесс и приводит к значительным

количествам отходов производства в виде невосстановленного борогипса.

Цель данной работы – исследование взаимодействия датолитовой руды с гидрофторидом аммония, изучение возможности разделения смеси фтораммониевых солей бора и кремния, образующихся при гидрофторидном вскрытии борсодержащего минерального сырья, и нахождения путей извлечения других компонентов исследуемого сырья в виде товарных продуктов.

Экспериментальная часть. Для исследований была выбрана партия датолитовой руды Дальнегорского боросиликатного месторождения. В качестве фторирующего реагента использовали гидрофторид аммония марки «чда».

Вскрытие датолитового минерального сырья гидрофторидом аммония проводили при температуре 150 °С и массовом соотношении датолитовой руды к фторирующему агенту 1:2,3. Необходимое количество фторирующего реагента добавляли частями, что позволяет предотвратить испарение фторирующего реагента и более полно провести взаимодействие без использования избытка NH_4HF_2 . Опыты проводили в помещенной в электропечь никелевой трубке, один конец которой с образцом нагревали, а другой использовали в качестве конденсатора летучих продуктов. Температуру электропечи задавали с помощью высокоточного регулятора температуры ВРТ-2. Навески составляли 50-100 г.

Процесс выщелачивания профторированного минерального сырья проводили путем трехкратного растворения продукта в воде при Т:Ж=1:5 и последующего фильтрования через фильтр «синяя лента».

Об изменениях, происходящих с веществом при нагревании и выщелачивании, судили по убыли массы и рентгенофазовому анализу остатков и выпаренных до сухих солей фильтратов. Состав

летучих продуктов устанавливали по данным рентгенофазового и химического анализа возгон, собранных при нагревании профторированной руды.

Содержание фтора и аммония в образцах определяли путём отгонки H_2SiF_6 и NH_3 с последующим титрованием полученных растворов нитратом тория и серной кислотой соответственно.

Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D-8 ADVANCE с вращением образца в Cu K_α -излучении. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Содержание основных компонентов фракций на различных стадиях переработки определяли методом рентгено-флюоресцентного анализа с использованием спектрометра Shimadzu EDX 800 HS (трубка с родиевым анодом, вакуум) при комнатной температуре в виде таблетки с политетрафторэтиленом (ПТФЭ). Навески пробы массой 1 г растирались в агатовой ступке с 0.5 г ПТФЭ, помещались в пресс-форму диаметром 20 мм и прессовались в течение 2 мин под давлением 20 МПа.

Термогравиметрические исследования выполнены на дериватографе Q-1000 в платиновых тиглях с крышкой, имеющей калиброванное отверстие, обеспечивающее давление паров разложения в 1 атмосферу, на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин и навесках 100-200 мг.

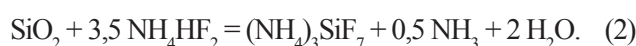
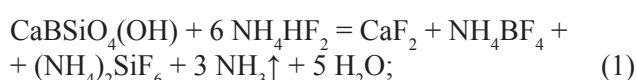
Результаты и их обсуждение. Минералогический состав боросиликатных месторождений в порядке распространения состоит из следующих минералов – геденбергит, датолит, гранат, кальцит, кварц, валлостонит, аксинит, дамбурит, эпидот, гизингерит [2]. Минерализация боросиликатного месторождения в Приморском крае (г. Дальнегорск) является преимущественно датолитовой (таблица).

Таблица – Минералогический состав руды Дальнегорского боросиликатного месторождения

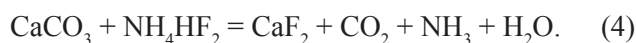
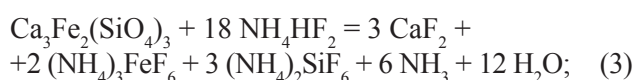
Минерал	Среднее содержание согласно паспорту на месторождение, мас. %
Датолит	46
Кальцит	12
Кварц	14
Гранат андрадит-гроссулярного ряда	15
Пероксен диопсид-геденбергитового ряда	8
Волластонит марганцево-железистый	2
Вторичные минералы (гизингерит)	3

Для исследований была выбрана партия датолитовой руды, содержащая, мас. % : B_2O_3 8,70; SiO_2 40,65; CaO 31,27; Fe_2O_3 3,85; Al_2O_3 1,91; MnO 0,81; CaCO_3 14,37; CO_2 6,19 и сумму $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0,34. По данным рентгенофазового анализа исследуемый образец был представлен преимущественно датолитом $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$, кальцитом CaCO_3 , кварцем SiO_2 и минералом андрадитом $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$.

Данных по фторированию гидродифторидом аммония андрадита в литературе нет, в то время как фторирование минерала датолита и кристаллического кварца детально было изучено нами ранее [3, 4] и может быть представлено уравнениями (1) и (2):



Исследование показало, что при смешивании датолитовой руды с NH_4HF_2 и выдержке при комнатной температуре уже через 1 сутки на рентгенограмме шихты появляются рефлексы фтораммониевых солей кремния $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ и железа $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ и NH_4F , образующегося в результате поглощения гидродифторидом аммония аммиака, выделяющегося при взаимодействии составляющих исследуемой руды с NH_4HF_2 . Следует отметить, что выделения аммиака в атмосферу не наблюдается, он весь улавливается NH_4HF_2 , и внешнее изменение – это только небольшое увлажнение шихты. Через 5 дней на рентгенограмме шихты исчезают рефлексы присутствующего в руде CaCO_3 и появляются рефлексы CaF_2 . Таким образом, фторирование гидродифторидом аммония андрадита и кальцита может быть представлено уравнениями (3) и (4):



Термогравиметрическое исследование (рисунок 1) показало, что при массовом соотношении датолитовой руды к NH_4HF_2 , равном 1:2,3 (что составляет ~15 % избытка NH_4HF_2 от стехиометрии), взаимодействие начинается в сухой шихте при температуре ~85 °С с выделением тепла. А после плавления фторирующего реагента (126 °С) протекает с поглощением тепла и максимальной скоростью при 145 °С. По данным

рентгенофазового анализа продукт, выделенный при 200 °С, представляет собой смесь комплексных фтораммониевых солей бора, кремния, железа и фторида кальция, при этом свежеполученный профторированный продукт содержит фтораммониевую соль бора в рентгеноаморфной форме, которая через 2-3 дня кристаллизуется в виде NH_4BF_4 .

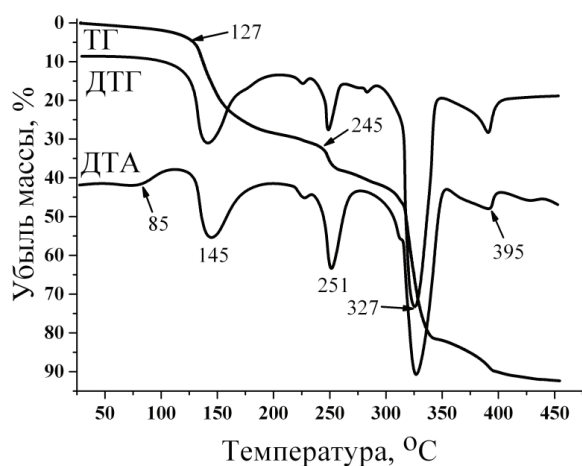
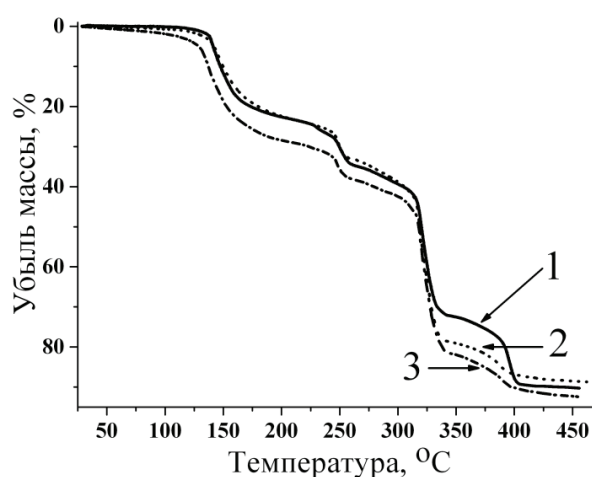


Рисунок 1 – Термогравиметрический анализ шихты датолитовая руда + NH_4HF_2

Эндотермический эффект с максимумом при 251 °С соответствует разложению жидкого NH_4HF_2 , взятого для проведения реакции фторирования датолитовой руды с небольшим избытком, что согласуется с данными [5], по которым температура кипения NH_4HF_2 составляет 239,5 °С, кипение протекает с разложением, и «пары» NH_4HF_2 состоят из HF и NH_3 . Эндотермические эффекты с максимумами при 327 и 395 °С соответствуют переходу в газовую фазу $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и NH_4BF_4 , давление разложения которых достигает атмосферного соответственно при 319 и 354 °С [5]. Продукт, выделенный при 400 °С, по данным рентгенофазового анализа представляет собой преимущественно CaF_2 .

Термогравиметрическое исследование показывает, что процессы, протекающие при гидрофторидном вскрытии датолитовой руды и датолитового концентрата, имеют аналогичный характер и практически совпадают по температурным интервалам (рисунок 2). Отличие заключается только в величине убыли массы на аналогичных стадиях, что вполне объяснимо и связано с разным содержанием соответствующих фаз в руде и концентрате. При прокаливании до 450 °С убыль массы обоих образцов примерно одинаковая и составляет 93-94 %.



1 – датолитовый концентрат; 2 – датолитовая руда; 3 – датолитовая руда после 5 дней выдержки шихты при комнатной температуре

Рисунок 2 – Кривые убыли массы фторирования гидрофторидом аммония

Исследование показало, что проведение процесса фторирования при температуре 150 °С и массовом соотношении руды к NH_4HF_2 , равному 1:2,3, позволяет полностью вскрыть руду. Профторированная датолитовая руда представляет собой рассыпчатый продукт сероватого цвета и по данным рентгенофазового анализа состоит из смеси комплексных фтораммониевых солей кремния, бора, железа и CaF_2 . Однако при фторировании руды наблюдается интенсивное газовыделение, которое отсутствует при фторировании концентрата, и продукт частично перетекает через край реакционного контейнера, что, скорее всего, обусловлено взаимодействием с NH_4HF_2 карбоната кальция, протекающим с выделением в газовую фазу помимо аммиака еще и CO_2 (уравнение 4).

Предотвратить интенсивное газовыделение при фторировании руды позволяет выдержка шихты при комнатной температуре до исчезновения на рентгенограмме рефлексов CaCO_3 . Исследование показало, что после исчезновения на рентгенограмме рефлексов CaCO_3 фторирование шихты при температуре 150 °С протекает спокойно, профторированный продукт легко высыпается из реакционного контейнера и представляет собой смесь комплексных фтораммониевых солей кремния, бора и железа и фторида кальция.

Дальнейшее нагревание профторированной датолитовой руды до температуры 395 °С и выдерживание при этой температуре в течение 1 ч позволяет извлечь в газовую фазу до 99,6 % крем-

ния и бора. Фтораммониевая соль железа в этих условиях претерпевает термическое разложение до FeF_3 , и выделяющиеся при термическом разложении NH_3 и HF могут быть собраны в конденсаторе в виде NH_4F и направлены в оборот. Нелетучий остаток по данным рентгенофазового анализа преимущественно содержит рефлексы CaF_2 . Основными компонентами-примесями в полученном флюорите по данным рентгено-флюоресцентного анализа являются FeF_3 (6,8 %), MnF_2 (1,9 %) и AlF_3 (1,1 %). Таким образом, полученный нелетучий остаток может быть использован в качестве флюоритового концентрата для получения соединений фтора.

Для разделения смеси фтораммониевых солей бора и кремния может быть использовано различие в летучестях этих солей (354 и 319 °C соответственно [5]). Разделение смеси $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и NH_4BF_4 путем возгонки проводили в платиновой пробирке, частично помещенной в электропечь и удлиненной фторопластовой трубкой, используемой в качестве конденсатора летучих продуктов. Навески составляли 30 г. Данные рентгенофазового анализа указывают, что при нагревании смеси при температуре 330 °C в газовую фазу переходит $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, а NH_4BF_4 остается в нелетучем остатке. Эти результаты нашли подтверждение и при химическом анализе собранного сублимата и нелетучего остатка.

Тетрафтороборат аммония широко используется для получения боратов и боргидридов, а также в качестве катализаторов, компонента электролитов при рафинировании и получении покрытий цветных металлов, компонента флюсов для сварки и пайки, в составе огнезащитных смесей и т.д. Кремнефторид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ находит широкое применение в качестве антисептика, фторирующего реагента, используется в производстве кислотоупорных и жаростойких цементов, эмали, керамики и белой сажи.

Исследование показало, что аморфный кремнегель, полученный при аммиачном гидролизе раствора возгона фтораммониевой соли кремния, представляет собой продукт высокой чистоты с содержанием основного компонента 99,95 % и развитой удельной поверхностью, равной 270 м²/г, который находит широкое применение в производстве в качестве армирующего наполнителя.

По результатам проведенных исследований предложена принципиальная технологическая схема комплексной переработки датолитовой руды гидрофторидом аммония с получением товарных продуктов (рисунок 3).

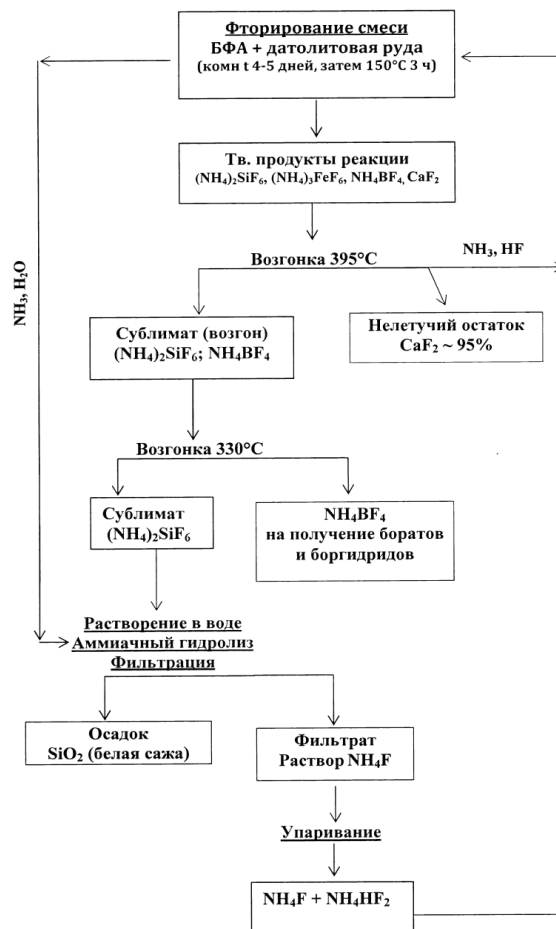


Рисунок 3 – Принципиальная технологическая схема переработки датолитовой руды гидрофторидом аммония (первый вариант)

Представленная схема может быть немного видоизменена. Фтораммониевые соли, присутствующие в профторированной руде, хорошо растворимы в воде, поэтому их можно перевести в раствор.

Процесс выщелачивания профторированной датолитовой руды проводили путем трехкратного растворения в воде при Т:Ж=1:5 с последующим отделением нерастворимого осадка от раствора фильтрованием. Нерастворимый осадок сушили на воздухе, а полученный фильтрат для анализа упаривали на водяной бане до сухих солей. Исследование показало, что нерастворимый в воде осадок составляет ~22,5 % от массы исходного профторированного продукта. По данным рентгенофазового анализа он был представлен CaF_2 , в котором по данным элементного анализа присутствовало ~4-5 % примеси фторидов железа и марганца. Нерастворимый остаток, таким образом, может быть использован как высококачественный плавишкошпатовый концентрат для сварочных материалов.

Фильтрат, полученный при водном выщелачивании профторированной датолитовой руды, представляет собой смесь фтораммониевых солей бора,

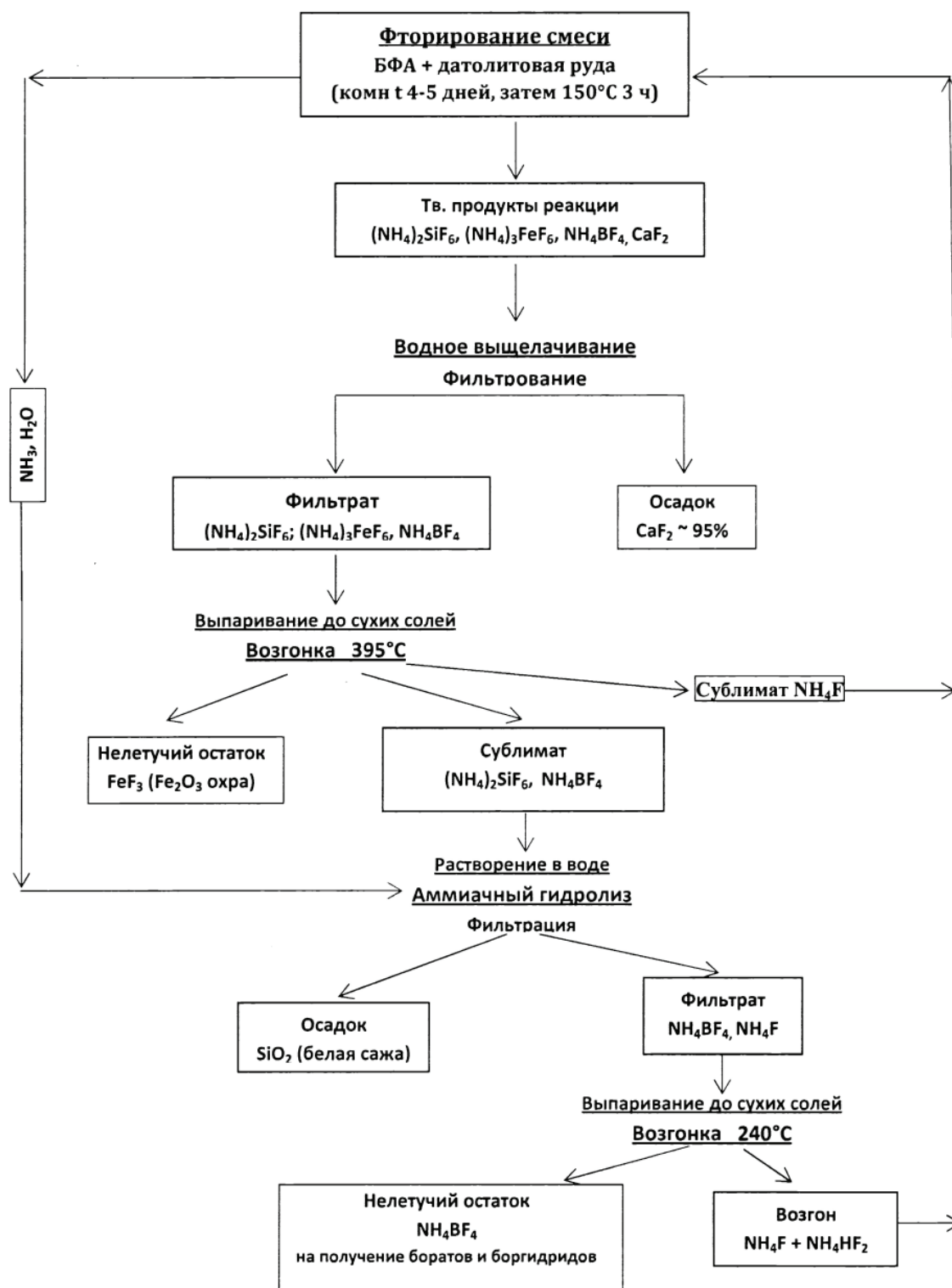


Рисунок 4 – Принципиальная технологическая схема переработки датолитовой руды гидроdifторидом аммония (второй вариант)

кремния и железа. Фтораммониевые соли бора, кремния и железа можно разделять методом возгонки, поскольку высокие температуры испарения фторидов железа создают условия для глубокого

разделения летучих фтораммониевых солей (бора и кремния) и нелетучих (железа), которые образуют шлак. Нагревание выпаренного до сухих солей фильтрата до температуры 395 °С и выдержива-

ние при этой температуре в течение 1 ч позволяет извлечь в газовую фазу до 99,8 % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и NH_4BF_4 . Фтораммониевая соль железа в этих условиях претерпевает термическое разложение, и выделяющиеся при термическом разложении NH_3 и HF могут быть собраны в конденсаторе в виде NH_4F и направлены в оборот реагента.

Нелетучий остаток, полученный после отгонки бора и кремния, представляет собой FeF_3 и может быть использован для получения порошкообразного железа или охры. Так, восстановление фторидного шлама в атмосфере водорода, которое интенсивно протекает при температуре 520-620 °С, приводит к получению порошкообразного железа, а его пиролиз – к получению другого ценного побочного продукта – красного пигмента (охры) [6].

Для последующего разделения смеси фтораммониевых солей бора и кремния, как и в первом варианте, может быть использована отгонка $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ при температуре 330 °С. С другой стороны, для разделения хорошо растворимых в воде фтораммониевых солей кремния и бора может быть использована возможность осаждения диоксида кремния аммиаком, поскольку в этих условиях, как показало исследование, бор остается в растворе в виде NH_4BF_4 . Это дополнительно позволит получать тонкодисперсные кремнеземные порошки, возвращать часть фторирующего реагента, полученного при упаривании фильтрата и возгонке полученного продукта при 240 °С, в начало процесса переработки и выделять в нелетучем остатке NH_4BF_4 .

Следует отметить, что второй вариант предложенной технологической схемы переработки датолитовой руды гидрофторидом аммония (рисунок 4) содержит дополнительные операции (водное выщелачивание, фильтрование и упаривание фильтрата до сухих солей), однако позволяет отделить примесь железа в виде товарного продукта и получить более высококачественный флюоритовый концентрат.

Выводы. Показано, что использование гидрофторида аммония для вскрытия датолитового минерального сырья позволяет осуществлять комплексную переработку сырья без предварительного получения концентрата.

Предложен способ технологичного вскрытия датолитовой руды гидрофторидом аммония при температуре 150 °С после фторирования присутствующего в руде карбоната кальция при комнатной температуре. Установлено, что вскрытие датолитового минерального сырья

протекает с образованием комплексных фтораммониевых солей кремния, бора, железа и фторида кальция.

Предложено два варианта технологической схемы переработки датолитовой руды гидрофторидом аммония с получением товарных продуктов: фторобората аммония, кремнефторида аммония, аморфного кремнезема и плавиковошпатового концентрата, что будет способствовать рациональному использованию данного минерального сырья.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Берлин Л.Е. Производство борной кислоты, буры и борных удобрений. - М.: Госхимиздат, 1950. – С. 3.
- 2 Куршакова Л.Д. Физико-химические условия образования скарново-боросиликатных месторождений. - М.: Наука, 1976. – 274 с.
- 3 Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А. Изучение взаимодействия датолитового концентрата с гидрофторидом аммония. // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55. № 8. – С. 1235-1238.
- 4 Мельниченко Е.И., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Овсянникова А.А., Масленникова И.Г. Процессы обескремнивания при переработке и обогащении минерального сырья гидрофторидом аммония. // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т. 69. Вып. 8. – С. 1248-1251.
- 5 Раков Э.Г. Фториды аммония: Итоги науки и техники. Неорганическая химия. Т. 15. – М.: ВИНТИ, 1988. – 154 с.
- 6 Мельниченко Е.И. Фторидная переработка редкометалльных руд Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 2002. – 268 с.

REFERENCES

- 1 Berlin L.E. *Proizvodstvo bornoy kisloty, bury i bornykh udobreniy* (Production of boric acid, borax and boron fertilizers.). Moscow: Goskhimizdat, 1950. 3. (in Russ.)
- 2 Kurshakova L.D. *Fiziko-khimicheskiye usloviya obrazovaniya skarnovo-borosilikatnykh mestorozhdeniy* (Physico-chemical conditions for the formation of skarn-borosilicate deposits.). Moscow: Nauka, 1976. 274. (in Russ.)
- 3 Krysenko G.F., Epov D.G., Medkov M.A. *Izucheniye vzaimodeystviya datolitovogo kontsentrata s gidroftoridom ammoniya*. (Study of the interaction of the datolite concentrate with ammonium hydrodifluoride.). *Zhurn. neorganicheskoy khimii = Journal of Inorganic Chemistry*. 2010. 55, 8. 1235-1238 (in Russ.).
- 4 Melnichenko Ye.I., Krysenko G.F., Epov D.G., Ovsyannikova A.A., Maslennikova I.G. *Protsessy obeskremlivaniya pri pererabotke i obogashchenii mineralnogo syrya gidroftoridom ammoniya* (Processes of desiccation during processing and enrichment of mineral raw materials with ammonium hydrodifluoride). *Zhurn. prikladnoy khimii = Journal of Applied Chemistry*. 1996. 69, 8. 1248-1251 (in Russ.).
- 5 Rakov E.G. *Ftoridy ammoniya* (Ammonium fluorides). *Ser. Itogi nauki i tekhniki. Neorganicheskaya khimiya* (Science and technical resume. Inorganic chemistry). Moscow: VINITI (National institute of scientific and technical information), 1988. 15. 154 (in Russ.).
- 6 Melnichenko T.I. *Ftoridnaya pererabotka redkometalnykh rud Dalnego Vostoka* (Fluoride processing of rare-metal ores of Far East). Vladivostok: Dalnauka, 2002. 268 (in Russ.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Мақалада аммоний гидродифторидінің көмегімен датолитты минералды шикізатын кешенді өңдеу мүмкіндігін зерттеудің нәтижелері келтірілген. Датолитты минералды шикізатын аммоний гидродифторидімен ашу 150°C температурада және электрлі қыздырылған реакторға орналастырылған никель контейнеріндегі 1:2,3 фторлы реагентке датолит кенінің массалық қатынасында жүзеге асырылды. Салмағы 50-100 г, термогравиметриялық, рентгенді фазалық, рентгенді флюоресцентті және химиялық анализдер әдістері қолданылды. Термогравиметриялық зерттеулер датолит кені мен датолит концентратын гидродифторидты ашу процестері ұқсас және температура интервалдары да сәйкес келеді, алайда, кенді фторлау кезінде концентратты фторлауда байқалмайтын интенсивті газ бөліну процестері жүреді. Кенді фторлау кезінде интенсивті газ бөлінуді болдырмау үшін шикізатаны CaCO_3 толығымен фторланғанша бөлме температурасында ұстау ұсынылған. Датолитты минералды шикізатын аммоний гидродифторидімен фторлануы бор, кремний, темір және CaF_2 күрделі фтораммоний тұздарын қалыптастыруға жол ашатыны анықталды. Фторланған шикізаттың суда ерітінділенуі кальцийдің кем дегенде 95% концентрациясы бар флюорит түрінде бөлінуіне мүмкіндік береді және фторланған датолитты кеннің 395°C температурада 1 сағат көлемінде ұсталуы кремний мен бордың 99,8% газды күйден шығаруға мүмкіндік беретіндігі көрсетілген. Бор мен кремнийдің фтораммоний тұздарының қоспасын ажырату үшін олардың ұшпалылығындағы айырмашылықты немесе аммиак гидролизі процесі кезіндегі тәртіп айырмашылықтарын қолдану ұсынылған. Минералды шикізатты рационалды пайдалану ықпалы болатын тауар өнімдерін алуда датолитты кеннің аммоний гидродифторидінде өңдеудің екі технологиялық схемасы ұсынылды: аммоний фторобораты, аммоний кремнефториды, аморфты кремнезем, балқымалышпат концентраты және жоса.

Түйінді сөздер: датолитты минералды шикізат, аммоний гидродифториды, фторлану, ерітінділеу, төте булану, аммоний фторобораты, аммоний гексафторосиликаты

ABSTRACT

The data on investigation of the possibility of complex processing of the datolite minerals with ammonium hydrodifluoride are presented. The fluorination breakdown of the datolite minerals with ammonium hydrodifluoride was carried out in a nickel container that was placed into the reactor with electric heating, at temperature 150 ° C and a mass ratio of a datolite ore to a fluorinating reagent 1: 2.3. Thermogravimetry, X-ray diffraction, X-ray fluorescence and chemical analyses were used. Thermogravimetric study showed that the processes occurring during ammonium hydrodifluoride breakdown of datolite ore and datolite concentrate are of similar nature and practically coincide in temperature intervals, however, during fluorination of ore, intensive gas evolution is observed, which is absent in the fluorination of the concentrate. To prevent intense gas evolution during ore fluorination, it is suggested that the charge be kept at room temperature until the fluorination of CaCO_3 is complete. It was determined that the fluorination of the datolite minerals with ammonium hydrodifluoride proceeds with the formation of complex fluoroammonium salts of boron, silicon, iron and CaF_2 . It was shown that aqueous leaching of the fluorinated raw material allows the calcium to be separated in the form of fluorite with a concentration of not less than 95 %, and keeping the fluorinated datolite ore at 395 ° C for 1 hour allows up to 99.8 % silicon and boron to be recovered to the gas phase. To separate the mixture of fluoroammonium salts of boron and silicon, it has been offered to use a sublimation or ammonia hydrolysis. Two variants of the technological scheme of datolite ore processing by ammonium hydrodifluoride are offered with the obtaining of commercial products: ammonium tetrafluoroborate, ammonium hexafluorosilicate, amorphous silica, fluorspar concentrate and other, which will promote the rational use of this mineral raw material.

Keywords: datolite mineral raw materials, ammonium hydrodifluoride, fluorination, leaching, sublimation, ammonium tetrafluoroborate, ammonium hexafluorosilicate

Поступила 10.11.2017