

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА

**Агентство по химической, биологической, радиационной
и ядерной безопасности**

**Государственное учреждение «Научно-исследовательский институт
металлургии» Открытого акционерного общества
«Таджикская Алюминиевая Компания»**

УДК: 661.487.2

ББК: 35.20

С - 21

На правах рукописи



САТТОРЗОДА Субхонали Абдугафор

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ПЕРЕРАБОТКИ ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА ПРОИЗВОДСТВА
ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ГЛИНОЗЁМСОДЕРЖАЩИХ РУД ТАДЖИКИСТАНА**

ДИССЕРТАЦИИ

**на соискание учёной степени доктора философии (PhD) доктора
по специальности 6D072000 – Химическая технология
(6D072001– Технология неорганических веществ)**

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор,
академик НАН Таджикистан

Мирсаидов Улмас Мирсаидович

кандидат технических наук

Наимов Носир Абдурахмонович

Душанбе – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список используемых сокращений слов.....	5
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА I. ОБРАЗОВАНИЕ КРЕМНЕФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ И МЕТОДЫ ЕЁ УТИЛИЗАЦИИ	14
1.1. Основные способы получения фтористых соединений.....	14
1.2. Минералогический и химический состав, география месторождений фосфоритов как источника фтористых солей.....	19
1.3. Образование кремнефтористоводородной кислоты при производстве фосфорных удобрений.....	23
1.4. Переработка газообразных фторсодержащих соединений в кремнефтористоводородную кислоту.....	27
1.5. Технология получения кремнефтористоводородной кислоты при переработке апатитового концентрата.....	28
1.6. Переработка кремнефтористоводородной кислоты с извлечением кремнефторида натрия.....	31
1.7. Переработка глиноземсодержащих руд с применением фторсодержащих соединений.....	36
1.8. Выводы по литературному обзору и постановка задач исследования.....	39
ГЛАВА II. УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КФВК, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАОЛИНОВЫХ ГЛИН И МУСКОВИТ-СТАВРОЛИТОВЫХ СЛАНЦЕВ ТАДЖИКИСТАНА. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ	42
2.1 Технология образования смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот на предприятии ООО «ТАЛКО Кемикал».....	42
2.2 Химический анализ смеси кремнефтористоводородной и	

плавиковой кислот.....	46
2.3 Геологическая характеристика мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад».....	47
2.4 Описание каолинитсодержащего сырья месторождения «Чашма-Санг».....	51
2.5 Методика проведения химических анализов глиноземсодержащих руд.....	53
ГЛАВА III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ СМЕСИ КИСЛОТ	56
3.1. Термодинамика процесса получения фторида натрия из смеси КФВК и плавиковой кислот с применением гидроксида натрия.....	56
3.2. Технология получения фторида натрия и аморфного кремнезема из смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот.....	58
3.3. Получение жидкого стекла из аморфного кремнезема, полученного из смеси КФВК и плавиковой кислот, с использованием гидроксида натрия.....	62
3.4. Разработка технологической схемы получения фторида натрия, кремнегеля и жидкого стекла при комплексной переработке смеси КФВК и плавиковой кислот.....	65
3.5. Техничко-экономические основы технологии производства фторида натрия и аморфного кремнезема из смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот.....	67
3.6. Разложение мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад» и гидроксида алюминия смесью КФВК и плавиковой кислот.....	77
3.7. Кинетика разложения мусковит-ставролитовых сланцев и гидроксида алюминия смесью КФВК и плавиковой кислот.....	86
3.8. Технология получения криолита из раствора фторида алюминия и фторида натрия, полученных из КФВК и плавиковой кислот...	90

ГЛАВА IV. ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ СМЕСИ КРЕМНЕФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ И ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАОЛИНОВЫХ ГЛИН МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ЧАШМА-САНГ»	95
4.1. Термодинамика процесса переработки смеси КФВК и плавиковой кислот с применением каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» и гидроксида алюминия.....	95
4.2. Получение фторида алюминия, криолита и аморфного кремнезема из смеси КФВК и плавиковой кислот с применением каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» и гидроксида алюминия	100
4.3. Влияние различных технологических параметров на процесс кристаллизации раствора фторида алюминия.....	102
4.4. Технология получения криолита из растворов фторида алюминия и натрия.....	106
4.5. Кинетика разложения каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» и гидроксида алюминия смесью КФВК и плавиковой кислот.....	111
4.6. Разработка принципиальной технологической схемы комплексной переработки смеси КФВК и плавиковой кислот с применением глиноземсодержащих руд.....	114
ОБСУЖДЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	117
ВЫВОДЫ.....	122
Рекомендации по практическому использованию результатов....	123
ЛИТЕРАТУРА.....	124
Список публикаций по теме диссертации.....	138
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	141

Список используемых сокращений слов

1. ГОСТ – Государственный стандарт;
2. ТУ – Технические условия;
3. КФВК – Кремнефтористоводородная кислота (H_2SiF_6);
4. КФН – Кремнефторид натрия (Na_2SiF_6 , натрий кремнефтористый, гексафторосиликат натрия);
5. ЭФК – Экстракционная фосфорная кислота
6. Т:Ж – Массовое соотношение «твердой и жидкой» фаз
7. м.д. – Массовая доля
8. ДТА – Дифференциально-термический анализ
9. РФА – Рентгенофазовый анализ
10. ГОК – Горно-обогатительный комбинат
11. ООО – Общество с ограниченной ответственностью
12. ОАО – Открытое акционерное общество
13. ТАЛКО – Таджикская Алюминиевая Компания
14. ГУ – Государственное учреждение
15. НИИМ – Научно-исследовательский институт металлургии
16. ГБАО – Горно-Бадахшанская автономная область

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В современных условиях предприятия, производящие составные минеральные удобрения, перерабатывающие природное минеральное сырье относят к числу наносящих особо крупное негативное воздействие на окружающую среду. Опасность представляют большие объемы земляных работ и значительная техногенная нагрузка на водный и воздушный бассейны.

Потребителями большого объема фтористых соединений неорганического происхождения являются:

- алюминиевая промышленность, где фтористые соединения применяются как электролит;
- черная и цветная металлургия, где фтористые соединения используются в качестве флюса для очищения металлов, извлечения редкоземельных концентратов;
- стекольная промышленность – для производства линз с заданными оптическими свойствами;
- производство ядохимикатов, фармацевтика, сельское хозяйство и многие другие направления индустрии, где используется сложный синтез фторорганических соединений.

Использование материалов, содержащих фтор из года в год возрастает, соответственно и возрастает интерес к углублённому изучению химии фтора и фторсодержащих химикатов. Введение фтора в химические соединения модифицирует известные материалы, придавая им новые необычные свойства, и повышает качественный уровень их использования.

Природных минералов, содержащих фтор, встречается мало. Основным источником для получения фтористого водорода является флюоритовый концентрат. В современных условиях используется флюоритовый концентрат, полученный путём флотации.

Известно, что простым и распространенным способом получения фтористого водорода является использование концентрированной серной

кислоты и флюоритовый флотационного концентрата, или образующихся газообразных отходов при переработке руд, содержащих $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, различных месторождений. Однако при переработке этих видов сырья образуется небольшое количество кремнефтористоводородной кислоты (КФВК), как побочный продукт, который необходимо утилизировать, так как она накапливается в процессе производства, требует переработки и имеет определённую опасность для окружающей среды.

В настоящее время в Таджикистане функционирует предприятие ООО «ТАЛКО Кемикал» по производству плавиковой кислоты, фторида алюминия и криолита, которое использует как основное сырьё обогащённый плавиковый шпат (флюоритовый концентрат). Полученный флюоритовый концентрат путем процесса флотации содержит небольшое количество кремния в виде диоксида (SiO_2), (кварц) или связанного (слюда). Особое внимание следует уделять на то, что присутствие SiO_2 при разложения флюоритового концентрата негативно влияет на процесс и приводит к образованию КФВК.

Поэтому изучение возможности производства фтористых солей из образующейся на ООО «ТАЛКО Кемикал» смеси, состоящей из кремнефтористоводородной и плавиковой кислот, которая считается побочным продуктом, является актуальной задачей. Необходимость работ обусловлена выработкой метода получения AlF_3 , NaF , Na_3AlF_6 и аморфного SiO_2 из смеси H_2SiF_6 и HF с применением отечественных алюминий содержащих руд NaOH и $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Связь работы с научными программами (проектами) и темами. Данное диссертационное исследование выполнено в рамках научной деятельности ГУ «Научно-исследовательский институт металлургии» ОАО «Таджикская Алюминиевая Компания» и Агентства по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности НАН Таджикистана.

Цель работы. Разработка физико-химических методов и технологий утилизации смеси H_2SiF_6 и HF с применением NaOH , отечественных алюминий содержащих руд и гидроксида алюминия с получением AlF_3 , NaF , Na_3AlF_6 и

аморфного SiO_2 .

Объектом исследования является смесь H_2SiF_6 и HF , которую необходима утилизировать с использованием алюминий содержащих руд месторождений «Курговад» (сланцы) и «Чашма-Санг» (каолиновые глины) гидроксидов алюминия и натрия.

Предмет исследования. Обработка смесью кремнефтористоводородной и плавиковой кислотами местного глинозёмсодержащего сырья и гидроксидов алюминия и натрия для получения фторида алюминия, криолита, фторида натрия, аморфного кремнезёма и жидкого стекла.

Задачи исследования:

1. Исследование сырьевой базы:

- провести химический и минералогический анализ сланцев месторождения «Курговад» и глины месторождения «Чашма-Санг» для оценки их пригодности в технологических процессах.

2. Термодинамика и кинетика процессов:

- изучить термодинамику и кинетические закономерности разложения мусковит-ставролитовых сланцев, каолиновых глин и гидроксида алюминия в смеси КФВК и плавиковой кислот, определить основные параметры реакций.

3. Синтез и оптимизация продуктов переработки:

- разработать и оптимизировать условия получения фторида натрия, аморфного кремнезёма, фторида алюминия и криолита с учётом выхода продуктов, их чистоты и экономической целесообразности.

4. Переработка и утилизация смеси КФВК и плавиковой кислот:

- разработать эффективные технологические схемы переработки смеси кислот с применением гидроксида натрия и глинозёмсодержащих руд, минимизировать образование отходов и повысить степень извлечения ценных компонентов.

5. Технологические параметры и аппаратное оформление процесса:

- определить ключевые технологические параметры синтеза жидкого

стекла из аморфного кремнезёма и разработать оптимальную аппаратурно-технологическую схему производства целевых продуктов.

6. Техничко-экономическая оценка процесса:

- оценить эффективность предложенной технологии, рассчитать технико-экономические показатели, определить перспективность её внедрения в промышленное производство.

Методы исследования. Физико-химические исследования глинозёмсодержащих руд и смеси КФВК и плавиковой кислот, а также промежуточных и конечных продуктов с применением современных методов и оборудования.

Отрасль исследования относится к задачам исследования технологии получения фторида алюминия (AlF_3), фторида натрия (NaF) и криолита (Na_3AlF_6), а также аморфного кремнезёма (SiO_2), из побочного продукта производства плавиковой кислоты – смеси КФВК и плавиковой кислот с использованием гидроксида натрия и местных глинозёмсодержащих руд Таджикистана.

Этапы исследования. Анализ научной литературы по путям образования КФВК и её комплексной переработки, технологии комплексного извлечения полезных соединений из побочного продукта предприятия «ТАЛКО Кемикал» – смеси КФВК и плавиковой кислоты и её технико-экономических показателей, а также переработки глиноземсодержащей руды Таджикистана смесью кислот с целью получения полезных компонентов.

Основная информационная и экспериментальная база включала поиск информации из научных журналов с использованием международных информационных систем. Исследования проводились в ГУ «Научно-исследовательском институте металлургии» ОАО «ТАЛКО» и Агентства по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности НАНТ, где физико-химическими методами анализа изучались свойства местного глинозёмсодержащего сырья, определялся состав смеси КФВК и плавиковой кислот, а также необходимые анализы с применением приборов для РФА.

Достоверность диссертационных результатов. На основе результатов экспериментов и химических анализов, а также физико-химического метода исследования доказываемся идентичность побочного и конечного результата.

Научная новизна работы:

1. Установлены основные физико-химические параметры утилизации смеси КФВК и плавиковой кислот при использовании гидроксида натрия с целью получением фторида натрия, аморфного кремнезёма и жидкого стекла.
2. Определены физико-химические и технологические методы и параметры утилизации смеси КФВК и плавиковой кислот с применением местного глинозёмсодержащего сырья и гидроксида алюминия.

Теоретическая ценность исследования заключается в определении механизма переработки смеси КФВК и плавиковой кислот с применением местного глинозёмсодержащего сырья и гидроксида натрия, проведении термодинамических и кинетических расчетов протекающих процессов при кислотном разложении.

Практическая значимость работы охватывает выработку необходимых способов утилизации смеси H_2SiF_6 и HF с применением местного глинозёмсодержащего сырья и гидроксида алюминия, при котором возможно получение фторсодержащих солей для производства алюминия.

Основные положения, выносимые на защиту:

- установленные физико-химические параметры реакционной способности смеси H_2SiF_6 и HF с местными образцами глинозёмсодержащего сырья и гидроксида алюминия, при которых возможно получение фторсодержащих солей для производства алюминия.
- выполненные термодинамические и кинетические расчёты химизма взаимодействия смеси КФВК и плавиковой кислот с глинозёмистыми рудами, гидроксидом алюминия и гидроксидом натрия.
- разработанные методы утилизации смеси КФВК и плавиковой кислот с применением едкого натра, гидроксида алюминия и глинозёмистых руд при изменении физико-химических параметров.

- разработанные принципиальные технологические схемы комплексной переработки смеси КФВК и плавиковой кислот с гидроксидом натрия, гидроксидом алюминия и глинозёмсодержащими рудами с получением ряда ценных компонентов.
- предложенная схема технологии переработки смеси H_2SiF_6 и HF с NaOH и подобранные специальные машины и аппараты химического назначения (аппаратурно-технологическая схема) с целью производства NaF и аморфного SiO_2 .
- проведённая технико-экономическая оценка разработанной технологии переработки смеси H_2SiF_6 и HF с NaOH, подтверждающая их промышленную эффективность.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности.

Диссертация соответствует паспорту научной специальности 6D072001 – Технология неорганических веществ по следующим параметрам:

1. Технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты. В подглавах 3.2, 3.3, 3.6, 3.8, 4.2 и 4.4 подробно описаны процессы получения фторида натрия, жидкого стекла, фторида алюминия и криолита из смеси КФВК и плавиковой кислот.

2. Явления переноса тепла в веществах в связи с химическими превращениями в технологических процессах. Кинетика и термодинамика химических и межфазных превращений. В подглавах 3.1, 3.7, 4.1 и 4.5 проведены детальные термодинамические и кинетические расчеты, описывающие химизм взаимодействия смеси КФВК и плавиковой кислот с гидроксидом натрия, глинозёмистыми рудами и гидроксидом алюминия, а также их последующие превращения.

4. Способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические

продукты. В подглавах 3.2, 3.3, 3.6, 3.8, 4.2 и 4.4 представлено детальное описание методов, а также последовательности выполнения технологических операций и процессов, связанных с переработкой исходного сырья. Эти процессы направлены на производство фторида натрия, жидкого стекла, фторида алюминия и криолита с использованием смеси КФВК и плавиковой кислот.

5. Экологические проблемы создания неорганических материалов и изделий на их основе. Способы и последовательность технологических операций и процессов защиты окружающей среды от выбросов неорганических веществ. Смесь КФВК и плавиковой кислот является побочным продуктом, образующимся на предприятии ООО «ТАЛКО Кемикал». Этот продукт требует утилизации, поскольку в процессе производства кислоты накапливаются, представляют определённую угрозу для окружающей среды и нуждаются в переработке. В подглавах 3.2, 3.3, 3.6, 3.8, 4.2 и 4.4 подробно изложены методы и последовательность технологических процессов, связанных с переработкой и утилизацией данной смеси кислот.

9. Разработка оптимальных структур и конструкций, а также инновационных технологий изготовления материалов с заданными потребительскими и технико-экономическими показателями для обеспечения снижения затрат на организацию их производства и повышение качества продукции. В подглавах 3.3 и 3.4 изложены принципиальная технологическая схема и технико-экономическая оценка разработанной технологии переработки смеси кислот с использованием гидроксида натрия (NaOH). Кроме того, в подглаве 4.6 представлена принципиальная технологическая схема комплексной переработки смеси КФВК и плавиковой кислот с применением глинозёмсодержащих руд.

Личный вклад соискателя заключается в самостоятельном планировании научной работы, выработке выводов, на основе экспериментальных работ и статистики полученных результатов с применением информации из подробно изученной доступной научной литературы, а также определение и постановка задач исследований.

Апробация диссертации и информация об использовании её результатов.

Результаты диссертационной работы обсуждены в: Материалах международной научно-методической конференции на тему: «Прогресс наука химия, технология и экология», посвященной 20-летию образования кафедры «Химической технологии и экологии» и «Двадцатилетию изучения и развития естественно-математических и точных дисциплин в области науки и образования» (12-13 мая 2023 г.) г Душанбе; Материалах Международной научно-практической конференции, посвященной памяти академика НАН Таджикистан, доктора химических наук, профессора Сафиева Хайдара на тему: «Развитие новых направлений в химии и химической технологии» (26 октября 2023г.); Сборнике материалов Международной научно-практической конференции «Химическая, биологическая, радиационная и ядерная безопасность: достижения, проблемы и будущие перспективы», Душанбе, 2023; Международной научно-практической конференции на тему: «Роль химии и химической промышленности в быстрой индустриализации страны», посвященной провозглашению четвертой национальной цели – быстрой индустриализации страны и двадцатилетнему изучению и освоению природных науки, точность и математика в области науки и образования. 24-25 мая 2024 г., г. Душанбе.

Публикации по теме диссертации. По результатам исследований опубликовано 14 работ, в том числе 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК РТ, и 8 тезисов докладов в материалах международных и республиканских научно-практических конференций; получены 2 малых патента Республики Таджикистан, 1 акт о выпуске и испытании опытной партии жидкого стекла, а также справка по технико-экономической оценке технологии.

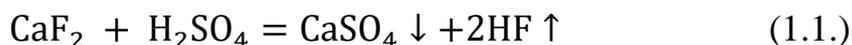
Структура и объем работы. Диссертационная работа включает введение, четыре главы, изложена на 147 страницах компьютерного набора, иллюстрирована 32 рисунками и 31 таблицами, содержит обсуждение результатов, выводы и список использованной литературы, включающий 149 наименований, а также 4 приложения.

ГЛАВА I. ОБРАЗОВАНИЕ КРЕМНЕФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ И МЕТОДЫ ЕЁ УТИЛИЗАЦИИ

1.1. Основные способы получения фтористых соединений

Самым распространённым способом получения фторида водорода в химической промышленности является сернокислотное разложение флюорита. Процесс состоит из нескольких стадий: подбор применяемых исходных материалов, взаимодействие CaF_2 с H_2SO_4 , разделение полученных газов, улавливание первичного HF его перегонка и конденсация с выделением безводного HF , очистка отходящих газов от остаточного HF [1-9].

Наиболее простым и распространённым способом получения фтористого водорода является использование концентрированной 96 %масс. серной кислоты, 93,5 – 98,5 % масс. CaF_2 флотационного концентрата по уравнению реакции [10-11].



Особое внимание следует уделять чистоте используемого в технологическом процессе флотационного концентрата CaF_2 . Содержание кремния в виде диоксида, кальцита, соединений серы и влаги приводят к образованию побочных продуктов, негативно влияющих на процесс. При получении 1 тонны фтористого водорода используется 2,3...2,5 т флюорита, примерно 2,5 т олеума с образованием в результате реакции приблизительно 3,8 т сульфата кальция (ангидрида фторогипса) с остатками 1,5...4,5 %масс. неразложившегося флюорита, 2,25...5,7% масс. не прореагировавшей серной кислоты и до 1,3 % масс. фтористого водорода.

В современных условиях в производственном процессе разложения флюоритового концентрата применяют инконелевые барабанные вращающиеся печи не прямого нагрева с углом наклона до 2° , скоростью вращения 0,5...2 об/мин, толщиной стенки 15...25 мм и температурой процесса 150 - 450°C. Печи имеют прямой или косвенный газовый подогрев либо электроподогрев. Абгазы, выходящие из печи, в среднем содержат до 94% фторида водорода, 5% воздуха

и около 1% примесей: SiF_4 , H_2SO_4 , SO_2 , CO_2 при наружном обогреве [11,12].

1. Зона загрузки сырья (головная часть печи) – $T_1=350-380^\circ\text{C}$.
2. Рабочая зона (центральная часть печи) – $T_{2,3}=400-450^\circ\text{C}$.
3. Зона выгрузки сырья (хвостовая часть печи) – $T_4=380-440^\circ\text{C}$.

Начальной стадией получения безводного фтористого водорода методом разложения флюоритового концентрата является размол и сушка полученного предприятием флотоконцентрата CaF_2 . Подготавливается серная кислота необходимой концентрации из олеума и оборотной кислоты.

Для уменьшения потерь фтора с фторогипсом и получения хорошо распределяющейся в реакционной печи смешанной массы, компаундирование флотоконцентрата CaF_2 в смесителе шнекового типа производят при превышении стехиометрического соотношения на 9-14 % масс.

Есть метод производства фтористого водорода, при котором используется предварительно гранулированный с серной кислотой флотоконцентрат флюорита в соотношении 1:1...1,1 при температуре 95...250°C.

Полученные гранулы подаются во вращающуюся печь сульфатизации. Ангидрид фторогипса, выходящий из печи, распульповывается и нейтрализуется известковым молоком. Важно соблюдать оптимальную температуру сульфатизации [13,14].

Абгазы, имеющие в составе продукты побочных реакций (SO_2 ; SiF_4 ; H_2O ; S; CO_2), мелкодисперсную пыль, CaF_2 , образовавшийся CaSO_4 и пары серной кислоты выводятся из печи для очистки.

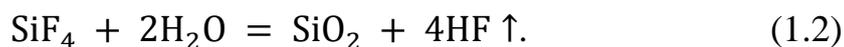
Очищенный газ в интенсивно охлаждаемом конденсаторе сжижается с получением 98% фтористого водорода сырца, после чего подвергается двухступенчатой ректификации с выходом 99,95...99,98% фтористого водорода. Исследовался метод разложения CaF_2 с применением H_2SO_4 , при воздействии переменного электрического тока стандартной частоты с целью генерации тепла в реакционной массе для ускорения прохождения реакции, работы проведены группой ученых Томского политехнического института [15-16].

Но этот метод трудно осуществим из-за необходимости применения

сложного оборудования с особыми требованиями к коррозионной стойкости и электропроводимости оборудования.

Также возможно получение безводного фтористого водорода из фторсодержащих отходов методом пирогидроллиза [17]. Практически возможен и осуществим способ пирогидроллиза при использовании SiF_4 – тетрафторида кремния, H_2SiF_6 (КФВК), шлаков производств фосфорных удобрений и отходов заводов по производству алюминия.

Теоретически возможен и осуществим метод получения фтористого водорода гидролитическим способом при высоких температурах по уравнению реакции:



Следует отметить параллельное получение диоксида кремния.

Смесь газов, полученных при термическом разложении SiF_4 при прохождении через слой NaF , образует NaHF_2 согласно первой стадии [18].

Процессы сорбции и десорбции позволяют разделить фтористый водород от остаточного тетрафторида кремния. Температура $100\text{ }^\circ\text{C}$ позволяет уловить из газовой смеси HF и SiF_4 с выделением кремнефторида и бифторида натрия, но SiF_4 отдельно улавливается при $350\text{ }^\circ\text{C}$.

Вторым способом фтористый водород получают при смещении термодинамического равновесия повышая температуру и резко охлаждая продукты пирогидроллиза.

Пирогидролитический способ получения фтористого водорода не применим для высокодисперсных отходов из-за высокого пылеуноса с газовым потоком мелких частиц из технологического цикла до того, как они прореагируют.

Имеются подробные данные по получению безводного фтористого водорода разложением различных фторсиликатов серной кислотой. Например, SiF_4 , H_2SiF_6 , Na_2SiF_6 (кремнефторида натрия КФН) и др. В специальном абсорбере сорбируются газы, содержащие SiF_4 , с образованием КФВК. После обработки H_2SiF_6 с применением H_2SO_4 с конц. 60%, при $t = 20 - 25\text{ }^\circ\text{C}$, времени

взаимодействия 15-20 мин, выделяется около 95% HF и его ректифицируют при 130...150°C [18-20].

Этот способ применим для очистки и использования абгазов реакционных печей производства обезвоженного фтористого водорода и газов, выделяющихся на производствах фосфорно-туковых удобрений, а также утилизации фтористого водорода из состава КФВК с применением серной кислоты.

В последовательность проводимых операций может быть включён этап абсорбции водяных паров серной кислотой для повышения концентрации КФВК фтористым водородом, не уловленным в конденсаторе и др.

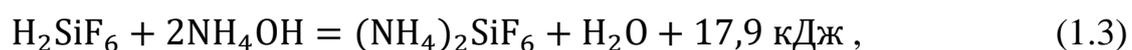
По вышеописанным схемам образуется разбавленная 70 – 80% H₂SO₄, содержащая 0,3...0,4% фтора, годная для разложения апатитового концентрата.

На одном из химических предприятий Польши по производству 99,95 % сжиженного фтористого водорода производительностью 500 т/год реализована схема, позволяющая проводить реагирование фторосиликатов и H₂SO₄ в областях температур около 300°C, с выходом конечного продукта SiF₄ и HF. В естественных условиях Na₂SO₄ является наиболее широко используемым для получения КФН из состава H₂SiF₆. Газы SiF₄ и HF разделяются вышеописанным методом, а абсорбированный в КФВК тетрафторид кремния гидролизуют, применяя серную кислоту.

Технология получения фтористого водорода разложением КФВК и других фторосиликатов включает в себе много ступеней с небольшим выходом конечного продукта и большим расходом концентрированной H₂SO₄, поэтому она используется там, где производится небольшое количество HF и есть потребитель разбавленной серной кислоты, причем рабочее оборудование активно подвержено коррозии.

Многочисленные исследования включают в себя методику производства HF из NH₄F и NH₄HF₂ или NaHF₂ и KHF₂ через термообработку.

КФВК концентрацией 12...15% масс. взаимодействует с аммиачной водой при интенсивном охлаждении, чтобы температура не превышала 25°C





Для отфильтровывания SiO_2 используют пресс-фильтры. Фильтрат содержит 12 - 15% NH_4F и 0,05 - 0,15% SiO_2 .

Фильтрат NH_4F в смеси с другими растворами упаривают при этом он разлагается по реакции:

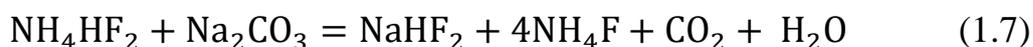


Газ NH_3 выделяющейся при реакции улавливается и используется повторно. Образовавшийся раствор (4 – 6% NH_4HF_2 ; 21 – 23% NH_4F с содержанием NaHF_2), фильтруется, освобождается от фосфора упаривается и разлагается.

В конце процесса для предотвращения выделения кристаллов NH_4F уменьшают концентрацию раствора и конвертируют возвратным NaF :



Полученный раствор содержит 35-38% гидрофторида аммония и 12-20% фторида аммония, реакция проходит при избытке фторида натрия, а степень перехода гидрофторида аммония в гидрофторид натрия составляет около 54-58%. Промышленный низко химически активный NaF из-за своей относительно малой удельной поверхности для проведения этой реакции не применим, для ее проведения необходим промежуточный синтез гидрофторида натрия.



Полученные в результате реакции фторид и гидрофторид натрия отфильтровывают на прессфильтровальных установках обрабатывают в выпарных аппаратах и сушат воздухом. Небольшое количество аморфного кремнезема выделяется при реакции с аммиачной водой:



Фильтрат с промывными водами направляются на выпарку.

Отделенная твердая часть после фильтрования представляет собой смесь, состоящую из 60-62% NaHF_2 , 20-27% Na_2SiF_6 и NaF и около 1,7% NH_4F с

влажностью до 15% [21-23].

Сушка проводится в сушилах различных конструкций до остаточной влажности 0,5% с дополнительным вводом горячего 110-120°C воздуха (для ускорения процесса) при этом теряется до 5% HF.

После осушения NaHF_2 при температуре 310-360°C в цилиндрической печи вращения с косвенным обогревом его подвергают разложению. Во избежание побочного образования соединений полифторидов смесь солей должна быть загружена в печь с температурой не менее 85-90°C.



Пренебрежение этим правилом порождает окомковывание загруженной смеси солей. При ведении процесса в таких условиях извлечение газообразного HF составляет более 90%, он имеет температуру 260...320°C, и получившийся газ содержит до 80-82% HF. Затем он направляется в скруббер, оснащенный насадочным устройством для улавливания аммониевых солей, после чего конденсируется в батарейном агрегате.

Эффективное извлечение HF из фтористых солей щелочных металлов проводится при высоких температурах 350-500 °C. [24]. Этот способ также имеет недостатки – многостадийность, высокая температура процесса в присутствии паров воды и HF, что подвергает сильной коррозии технологическое оборудование.

1.2. Минералогический и химический состав, география месторождений фосфоритов как источника фтористых солей

Формирование фосфоритных месторождений происходит в осадочных породах, образовавшихся на месте морских бассейнов. Они подразделяются на три вида: платформенные, геосинклинальные и метаморфические. По размерам частиц фосфорита руды подразделяются на желваковые, зернистые, ракушечные и пластовые (микрозернистые) [25].

Из-за добычи на месторождениях, расположенных в различных географических точках, фосфорсодержащие руды имеют различные физико-

химические свойства, зависящие от минерального состава вмещающей породы, бывают двух типов – апатитовые и фосфоритовые.

Общая формула апатитовой группы $3M_3(PO_4)_2 \cdot MX_2$, где $M - Ca$, а $X - F, Cl$ или группа OH , место кальция могут занять Na, Sr или некоторые редкоземельные элементы, а кислотный остаток PO_4^{3-} может быть замещён на SO_4^{2-}, SiO_4^{4-} .

В природе кроме фторапатита в составе могут быть вмещающие минералы хлорапатит и гидроксилapatит различного содержания, а также и другие минералы.

По формуле фторапатита $Ca_5F(PO_4)_3$ можно определить, что он содержит таких компонентов:

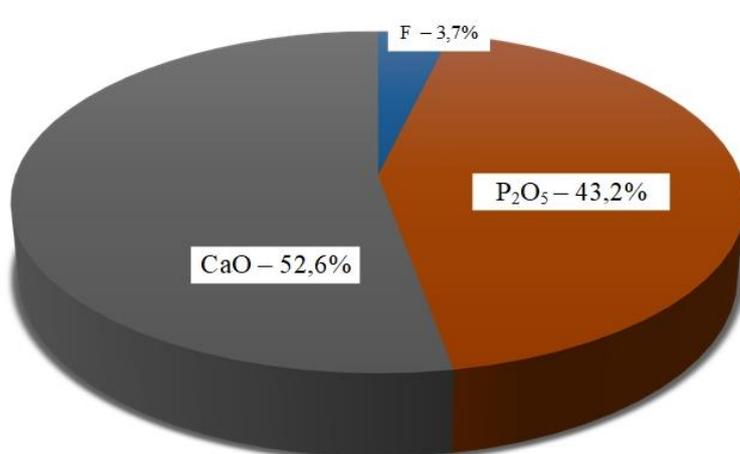


Рисунок 1.1. – Содержание компонентов в фторапатит

Но состав природный фторапатит содержат в среднем таких компонентов:

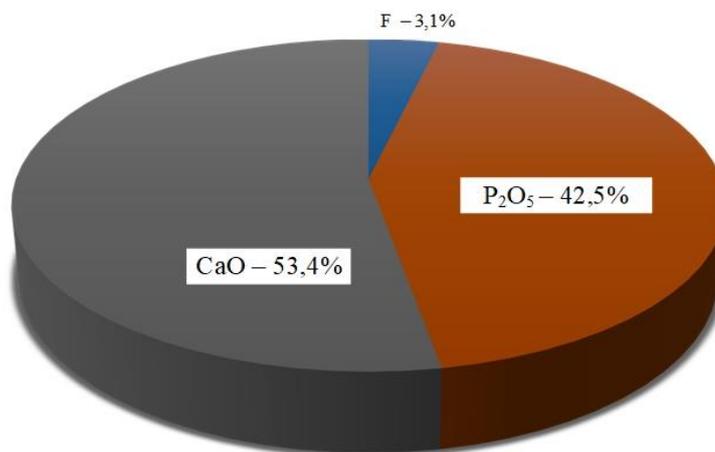


Рисунок 1.2. – Содержание компонентов в природный фторапатит

Приведем краткую характеристику фосфорсодержащих руд за рубежами СНГ.

Содержание фтора в фосфоритах штата Флорида США - 3,9%, фосфориты Марокко 2,26-2,74%, Алжира – 2,25-2,45%. Усредняя, можно сказать, что большая часть фосфатного сырья (82-92 %) имеет в своем составе 2,45-3,12% фтора или 82 – 112 кг фтора на 1т фосфорита, приведенного к P_2O_5 . При производстве фосфорной кислоты из состава фосфорсодержащих руд ежегодно вовлекается до 4 млн. т. фтора.

Основными производителями апатитовых концентратов являются Хибинский и Ковдорский ГОКи (Россия), которые поставляют их для переработки на различные предприятия.

Фосфоритсодержащие руды бассейна Каратау (45 месторождений) как и другие могут быть богатыми, средними и бедными [26-28].

Руды локаций Джанатас и Кокджон богатые, прямо позволяет перерабатывать их кислотными методами и в среднем содержат:

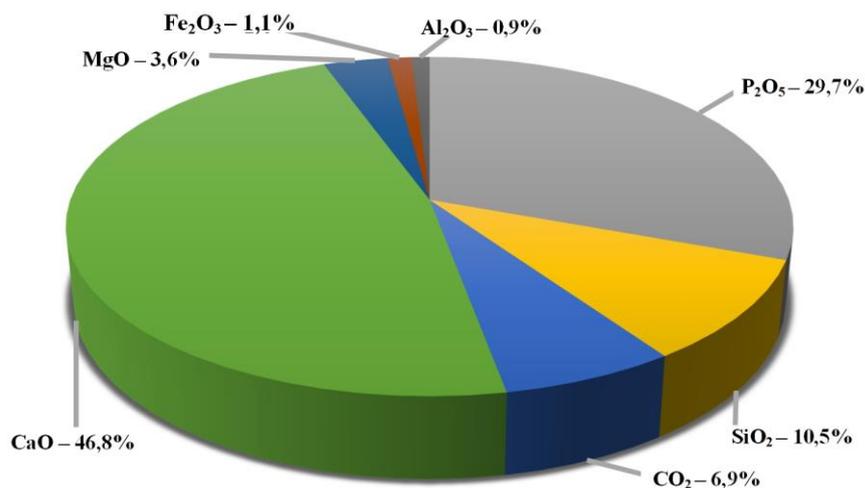


Рисунок 1.3. – Содержание компонентов в фторапатит Джанатас и Кокджон

Месторождения Чулактау, Джанатас, Коксу представлены карбонатнокремнистыми, кремнистыми и пелитоморфно-кремнистыми рудами с повышенным содержанием нерастворимого остатка (16-24%) и малой карбонатностью (5-6,5% CO_3^{2-}), являясь рядовыми с содержанием 21-25% P_2O_5 .

Руды Аксайского и Кокджонского месторождений отличаются повышенной карбонатностью до 8-11% CO_3^{2-} и невысоким содержанием кремнезема 9-13% SiO_2 .

Трехкальциевый фосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ из минералов апатитовой группы ($3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2$, где X — F-, Cl-, OH-) является носителем элементов. Фосфориты отличаются от апатитов замещениями в решетке фосфата кальция.

Кроме фосфата в фосфоритах содержатся такие минералы, как: кварц, полевой шпат, кальцит, доломит, глауконит, халцедон. В небольшом количестве в фосфоритах Каратау содержатся органические вещества, также могут содержаться соединения железа, представленные бурым железняком, пиритом и сидеритом.

Фосфорную кислоту и фосфорные удобрения из фосфоритов получают методом кислотного разложения [29].

Для предприятий, перерабатывающих фосфориты для получения фосфорных удобрений, главной проблемой является эффективное извлечение фосфорной кислоты, а также немаловажной является задача извлечения фтористых соединений для дальнейшей переработки в необходимые фтористые соли. Природными источниками связанного фтора являются три группы минералов осадочных и магматических пород (в количестве около ста), по распространенности он занимает 13-ое место при кварке 0,063% [30,31].

- с высоким содержанием, например, флюорит CaF_2 (48,7% F), криолит.
- с низким содержанием – фторапатит $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ (3-4 % F),
- содержащие фтор вообще лепидолит $(\text{K,Li})_2\text{Al}_2(\text{SiO}_3) \cdot (\text{F,OH})_2$, амблигонит $\text{LiAl}(\text{F,OH})\text{PO}_4$, топаз $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F,OH})$ и другие.

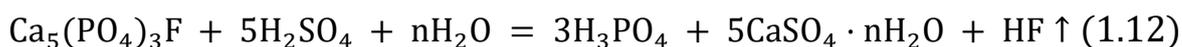
Наиболее широко используемыми фторсодержащими минералами являются флюорит (плавиковый шпат) и апатит.

Не образуя богатые локализации, запасы фтора в фосфоритном сырье гораздо более значительны, чем в запасах плавикового шпата [32-36]. Оценочные мировые запасы фтора в фосфатных рудах составляют 360млн. т, а запасы во флюорите 90 млн. т [37-41].

1.3. Образование кремнефтористоводородной кислоты при производстве фосфорных удобрений

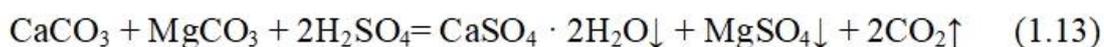
Ход физических и химических процессов обработки фосфорсодержащего сырья изучен В.А. Зайцевым, В.И. Родиным и другими [42-47].

В современном производстве наиболее часто применяют сернокислотное разложение фосфорсодержащего сырья, реже азотнокислотный способ [48]. Важнейшим действием при сернокислотном разложении апатита или фосфорита является извлечение фосфорной кислоты и сульфата кальция [49].

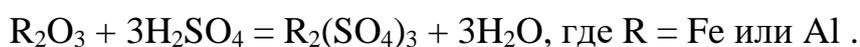


Существуют и применяются три метода промышленного получения фосфорной кислоты: ангидритный ($n=0$), полугидратный ($n=0,5$) и дигидратный ($n=2$). Выбор метода определяется концентрацией используемой в процессе переработки серной кислоты.

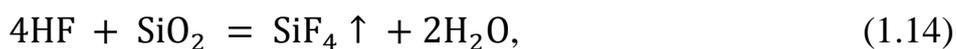
Сырье имеет в составе карбонаты, которые в реакции с H_2SO_4 переходят в сульфаты.



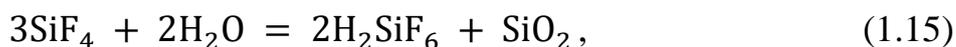
Выделяющийся CO_2 ускоряет разложение поскольку окружает фосфорит, при реакции с H_2SO_4 алюминий и железосодержащие минералы разлагаются и переходят в раствор.



В процессе переработки фосфоритного сырья SiO_2 взаимодействует HF в результате образуется газ $\text{SiF}_4 \uparrow$



который далее вступает в реакцию с водой и HF с образованием H_2SiF_6 :



Примеси из состава фосфоритной муки и концентрата, в состав которых входят соединения K , Na , Fe и Al реагируют с образовавшейся H_2SiF_6 с образованием соответствующих фтор силикатов [50].

Получение фосфорной кислоты представляет собой последовательность

физических и химических процессов, при которых фтор из состава фосфорита переходит в состав образовавшейся H_2SiF_6 , ее соответствующих солей и остаётся в составе фосфорной кислоты вместе с соединениями, получившимися в результате гидролиза солей. Часть газообразного фтора проходит далее по технологической цепи, а также некоторая его часть выходит из процесса вместе с фосфогипсом.

В процессе переработки фосфоритного сырья фтор распределяется во всех трех обрабатываемых фазах (твёрдой, жидкой и газовой). Количество фтора в той или иной фазе зависит от минералогического состава исходного сырья, используемого оборудования, технологии и параметров переработки [51,52].

Газовая фторсодержащая фаза в основном состоит из фтористого водорода и тетрафторида кремния, с небольшим процентом летучих фосфорсодержащих веществ, таких как: HPF_6 до POF_2 , которые приносят фосфор в состав образующейся КФВК и, соответственно, ее солей [52].

Общие принципы появления легких фторидов и переход их в газовую фазу в процессе получения фосфорсодержащих удобрений представлен в обзоре К.Т. Семрау [53].

В промышленных условиях, на современном этапе, фтор абсорбируется водой из отходящих газов с постепенным наращиванием концентрации образующейся кислоты. Улавливается 14-21% из его общего содержания в перерабатываемом фосфоритном сырье, часть выводится с фосфогипсом и другими отходами, остальное же переходит в состав производимых удобрений и при их внесении попадет в почву и грунтовые воды, в известной мере увеличивая содержание фтора в них.

В табл. 1.1 представлено распределение фтористых соединений между тремя фазами при дигидратном способе производства фосфорной кислоты [54].

Коллектив ученых подробно исследовал вопрос распределения фтора при переработке фосфорсодержащих руд, в частности апатита, в опытных и промышленных условиях [55].

Таблица 1.1. – Разница доли фтора в трех фазах при обработке фосфатного сырья различных месторождений

Месторождение	Доля фтора, %		
	Кислота	фосфогипс	газовая фаза
Кольские фосфориты (конц)	74,8	14,9	11,8
фосфориты Флориды	51,8	44,8	3,2 3,1
фосфориты Марокко	51,4	46,7	

При производстве фосфорной кислоты из апатита дигидратным методом с увеличением концентрации ионов SO_4^{2-} содержание фтористых соединений в пульпе незначительно снижается. Повышенная концентрация фосфорной кислоты не даст увеличения или уменьшения концентрации фтора в жидкой фазе.

Из-за низкой растворимости кремнефторидов при уменьшении температуры происходит рост остаточного количества фтора в твердой фазе.

В процессе полугидратном производстве фосфорной кислоты при 85-90°C переход фтористых соединений зависит от соотношения фосфорной и серной кислот. При увеличении концентрации фосфорной кислоты с 37 до 47% и серной с 1,5 до 4,2% концентрация HF снижается.

При повышении концентрации фосфорной кислоты более 42-50% из апатита (в пересчете на оксид фосфора V) образуется суспензия, твердая часть которой образует осадок, состоящий (в%): SO_4^{2-} - 32,9; SiO_2 – 24,1; CaO – 21,4; F – 12,9; K_2O – 4,0 и P_2O_5 – 1,1. Химическим анализом определено, что он представляет собой в основном гипс и фторосиликат калия, но, если применить серную кислоту увеличенной концентрации переход фтора в осадок не наблюдается [56].

При ангидритном методе зависимость перехода фтора в жидкую фазу от концентрации H_3PO_4 и H_2SO_4 похожа. Полученная жидкая фаза (H_3PO_4) содержит в среднем до 0,45% – F, 5,15% - SO_3 и 46,3% – P_2O_5 , а твердая фаза в

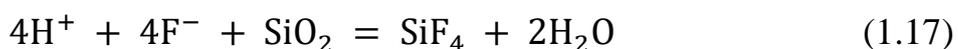
среднем до 0,21% – F, и 3,23% – P₂O₅, 55,15% – SO₃ и 38.90% – CaO.

При дигидратном методе производства фосфорной кислоты из апатита переход фтора в КФВК составляет 51-52,7 кг фтора на 1 т. P₂O₅, или 63% от всего фтора из состава апатита, при этом 7,8% фтористых соединений выходят в газообразную фазу [57].

При более высокотемпературном, полугидратном методе производства фосфорной кислоты происходит увеличение перехода фтора в газообразную фазу до 11,8% от общего его ввода в процесс, из-за этого выход КФВК снижается до 51,5% от общего.

Доля фтора в различных фазах при получении фосфорной кислоты из фосфоритов с использованием дигидратного и полугидратного методов на опытно-промышленной установке при повышенной температуре представлена в [31,58]. Производство фосфорной кислоты из фосфоритов при использовании дигидратного метода характеризуется извлечением 76-78% фтора от общего содержания, 9-10% выходит в газообразном виде, 10-12% теряется с фосфогипсом [59, 60].

Фосфорную кислоту с 23-28% P₂O₅ и 1,8-2,2% фтористых соединений, полученную дигидратным методом, упаривают, при этом 55-92% фтора переходит в газовую фазу, а в отводимых газах его содержание составляет 6,2-8,3 г/м³ (45-55 кг на 1 т P₂O₅). Повышение температуры, концентрации кислоты, разрежение и добавление аморфного кремнезёма ускоряют реакцию и увеличивают выход фтора. Введение серной кислоты и кремнезёма при концентрации кислоты более 40% способствует разложению фторалюминиевых комплексов и фторофосфорных кислот, а диоксид кремния вызывает выделение тетрафторида кремния за счёт разложения фтористых соединений [57, 61-71].



Пар ускоряет гидролиз фтористых соединений, а серная кислота образует фторосиликаты, которые разлагаются. При полугидратном методе разрушение кремнефтористых соединений начинается с выделением SiF₄, но продолжается при упаривании.

При дигидратном методе массовое соотношение фтора, выделяющегося на стадиях экстракции и упаривания, составляет 1:10, а при полуидратном 1:4, в этом случае нужно применять сложное оборудование газоочистки полуидратного процесса, из-за необходимости иметь мощные абсорберы на обеих стадиях с получением КФВК или ставить дополнительные системы утилизации фторсодержащих стоков.

Основная часть фтора выводится при производстве фосфорной кислоты. В процессе получения комплексных удобрений выбросы фтора минимальны (около 2% от сырья) и не требуют очистки. Современные методы снижают фтор в почве, утилизируя его на стадии упаривания фосфорной кислоты с абсорбцией фторсодержащих соединений водой для получения КФВК [72, 73].

1.4. Переработка газообразных фторсодержащих соединений в кремнефтористоводородную кислоту

Утилизация фтористых соединений из газовых выбросов при переработке фосфатного сырья важна, так как при обработке руды выделяется много фтористого водорода HF и тетрафторида кремния SiF₄, хорошо растворимых в воде. Для их абсорбции в газоочистных системах используют воду, растворы КФВК, серной кислоты, а также реже – NH₄F и (NH₄)₂CO₃ [50, 60, 74,75].

Растворившийся в воде тетрафторид кремния SiF₄ образует H₂SiF₆.

Тetraфторид кремния хорошо растворяется в воде с образованием H₂SiF₆. В равновесных условиях график зависимости содержания SiF₄ в газовой фазе от концентрации КФВК при температуре 75 °С представлен на рис. 1.4 [76].

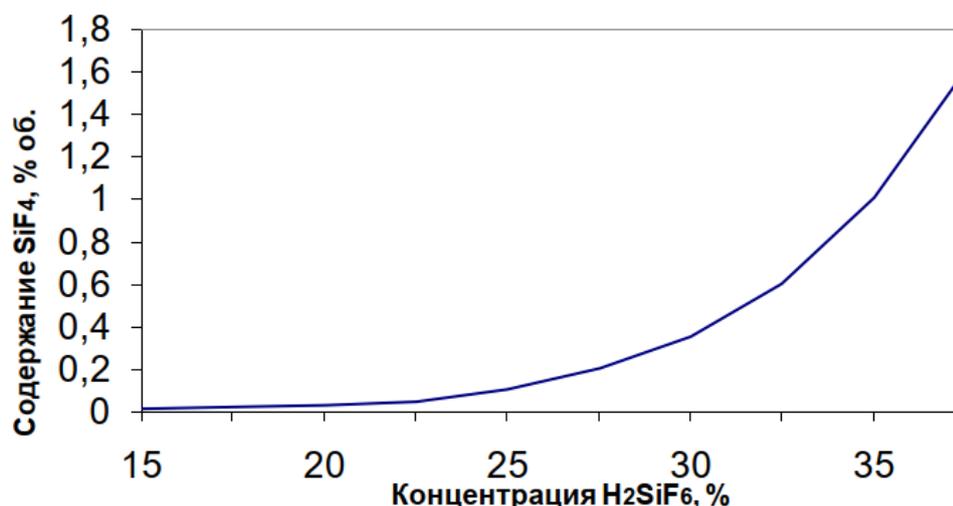
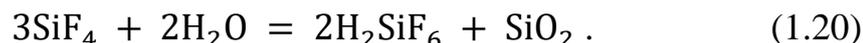
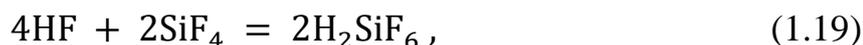


Рисунок 1.4. – Зависимость содержания SiF₄ в газовой фазе от концентрации КФВК при 75 °C

Взаимодействие тетрафторида кремния с водой происходит по следующим реакциям:

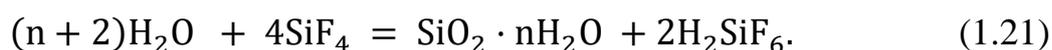


Отходящие фторсодержащие газы абсорбируются в две или три ступени с выходом 12 - 20% H₂SiF₆ [38, 50, 63].

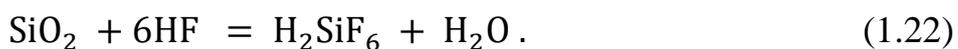
1.5. Технология получения кремнефтористоводородной кислоты при переработке апатитового концентрата

При вакуумном упаривании фосфорной кислоты в процессе переработки фосфатного сырья выделяется КФВК концентрацией 13 - 18% H₂SiF₆, как побочный продукт [77].

На первом этапе упаривания апатитовой фосфорной кислоты до концентрации 41,7% (в пересчете на P₂O₅) из исходной, имеющей в своем составе от 26,8% (в пересчете на P₂O₅) и соотношении в ней HF/SiF₄ меньше двух, в пары выделяется SiF₄, что приводит к выпадению в осадок части растворенного в ней диоксида кремния:



При втором этапе упаривания фосфорной кислоты до 53-55% P₂O₅ в получаемой КФВК меняется соотношение HF/SiF₄ на большее чем два, из-за увеличения содержания фтористого водорода в парогазовой смеси.



При смешивании КФВК, произведённой на первом и втором этапах упаривания фосфорной кислоты, получается более чистая КФВК, из-за того, что SiO₂ частично растворяется в HF, соотношение HF/SiF₄ меняется до 1,5 – 1,8, причем SiO₂ находится в частично растворенном и частично во взвешенном состояниях.

Низко концентрированная H₃PO₄ после отделения из мешалки 1 переводится насосом 10 в подогревательный бак 2/1 первого этапа выпаривания, где его температура поднимается элементами 9 и насосом 11 переводится в вакуумный испаритель 5, парогазовая смесь из испарителя 5 проходит через каплеуловитель 6 для сепарации капельной фосфорной кислоты от газовой фазы.

Собранная в каплеуловителе фосфорная кислота сливается в нагревательный бак, а парогазовая смесь распыляя орошающую жидкость в башне 7 образует большую поверхность контакта с образованием раствора КФВК 16,5-19,8%, который поступает в сборник 3. Далее циркуляционным насосом 10 раствор закачивается и распыляется в башне 7 для наиболее полного улавливания фтористых газов. В башне 8 в парогазовую смесь распыляют слабый раствор КФВК из емкости 4, доводя ее концентрацию до 4% и переливают в емкость 3. По схеме емкость 4 имеет подпитку водой в объеме, равном объему КФВК, перекачиваемой из сборника 3 в емкость 15 второй ступени выпаривания фосфорной кислоты.

Величина вакуума, создаваемого парожетторными насосами для упаривания фосфорной кислоты, достигает 10-13 кПа для выделения фтористых газов. Дополнительная очистка фтористых газов происходит при обработке слабо фтористой водой (F не более 0,2%), возвратной водой, в конденсаторах и абсорберах после чего удаляется в атмосферу.

Концентрация 40-42% P_2O_5 (в фосфорной кислоте) получается на первой ступени насосом 13 она транспортируется в бак 14 и далее в бак 2/2 для нагрева, где достигает концентрации 51-55% P_2O_5 после второй ступени упаривания.

Вторая ступень выпаривания аналогична первой, после вакуумной выпарки парогазовая смесь проходит через каплеуловитель и промывные башни.

Башня 7 орошается 4% КФВК насосом 10 из емкости 16, в свою очередь емкость 16 подпитывается водой и по переливу поступает на первую стадию в емкость 15, в которую также поступает КФВК из емкости 3 первой ступени. Орошение башни 7 второй стадии улавливания фтора на второй ступени выпаривания происходит из емкости 15. Далее полученная КФВК концентрацией 16-20% перекачивается насосом 10 в бак хранения.

Насос 10 перекачивает фосфорную кислоту концентрацией 51-53% (в пересчете на P_2O_5) из нагревательного бака второго этапа выпаривания 2/2 в емкость хранения, откуда расходуется для производства простых и комплексных фосфорсодержащих удобрений. Технология и аппараты для повышения концентрации фосфорной кислоты представлены на рис. 1.5 [78] (аппаратурно технологическая схема).

При переработке апатитового концентрата образующиеся фтористые соединения хорошо утилизируются.

Имеющая в своем составе большое количество примесей фосфорная кислота, выработанная методом сульфатизации из низкокачественного фосфоритного сырья, например, Каратау, после этапа выпаривания до концентрации 35-37% (в пересчете на P_2O_5) по общепринятой технологии охлаждаясь до температуры ниже 30-40°C загустевает. В этом случае выход фтора в газообразную фазу очень мал, получение КФВК для дальнейшей переработки невозможно [37, 38, 42, 50, 69, 75].

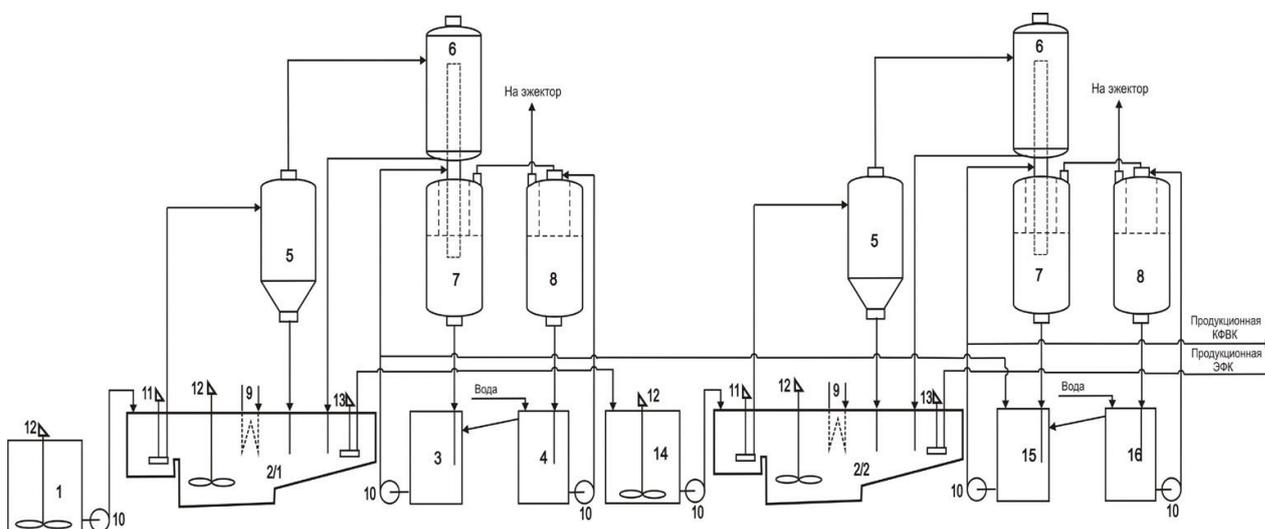


Рисунок 1.5. – Аппаратурно технологическая схема упаривания фосфорной кислоты, при переработке апатитов, для получения КФВК (1. Емкость сбора отфильтрованной низкопроцентной фосфорной кислоты (27,3% в пересчете на P_2O_5); 2/1. Емкость нагревательная для фосфорной кислоты на первого этапа выпаривания; 3. Емкость сбора КФВК первого этапа абсорбции (17-19 % - H_2SiF_6); 4. Емкость сбора КФВК второго этапа абсорбции (4-6 % - H_2SiF_6); 5. Выпариватель фосфорной кислоты вакуумного типа; 6. Каплеуловитель; 7. Промывочная колонна первого этапа абсорбции; 8. Промывочная колонна второго этапа абсорбции; 9. Устройства нагрева; 10. Центробежные насосы; 11. Циркуляционный погружной насос фосфорной кислоты; 12. Емкость - мешалка. 13. Откачивающий погружной насос фосфорной кислоты; 14. Емкость сбора фосфорной кислоты после первого этапа выпаривания; 2/2. Емкость нагревательная для фосфорной кислоты второго этапа выпаривания; 15. Емкость КФВК первого этапа абсорбции (15-19 % H_2SiF_6); 16. Емкость КФВК второго этапа абсорбции (2-4 % H_2SiF_6))

1.6. Переработка кремнефтористоводородной кислоты с извлечением кремнефторида натрия

Одним из наиболее распространенных способов обработки смеси кислот является переработка с применением натрийсодержащих солей (сульфатов, карбонатов, гидрокарбонатов, хлоридов и фторидов натрия), в результате чего образуются соли фторида NaF и кремнефторида натрия (Na_2SiF_6) [79-85].

Гранулометрический состав товарного КФН зависит от условий кристаллизации, изменяя длительность операции загрузки реагентов от 30 до 360 сек. можно получить кристаллы КФН от 10 до 60 мкм и больше, также наиболее пересыщенный раствор КФН образуется при введении в реакцию избытка ионов Na^+ и SiF_6^{2-} . Замечено что при одновременном быстром

смешивании растворов постепенное снижение концентрации H_2SiF_6 от 10 до 4% приводит к образованию (КФН) Na_2SiF_6 [86-90] в виде более крупных кристаллов (облегчается фильтрование).

Введение хлорида натрия в количестве 125% от стехиометрии позволяет более эффективно выделить КФН в твердую фазу (реакция 1.23)



Степень растворения КФН зависит от присутствия в растворе хлористого натрия, при 25°C в водном растворе максимально может содержаться 0,76% Na_2SiF_6 , в присутствии 2% NaCl в водном растворе может раствориться только 0,1%, если же содержание NaCl в растворе увеличить до 10%, то количество КФН, удержавшееся в растворе, снизится до сотых долей процента.

Выделившиеся кристаллы КФН отделяют от геля кремниевой кислоты отстаиванием в течении 30 мин. Из-за большой разницы скоростей осаждения кристаллов КФН 3м/ч, а геля кремниевой кислоты - 0,25-0,3 м/ч, их можно легко разделить, поэтому очистка КФВК от кремнегеля перед кристаллизацией не требуется .

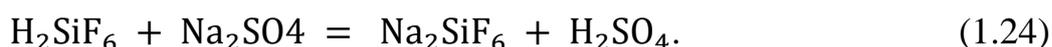
При непрерывном производстве КФВК, кислота и раствор NaCl вводятся в емкость с механизмом перемешивания, где образуется КФН, далее пульпа КФН разделяется в гидроциклоне на маточный раствор, состоявший из HCl и кремниевой кислоты и сгущенную пульпу КФН. Пульпа КФН репульпируется и сгущается в сгустителе. Для удаления остаточной кислотности пульпу КФН промывают содой.

КФН в центрифуге промывают для уменьшения содержания NaCl до 0,25% и HCl до 0,03%, далее подвергают сушке при температуре не выше $380-400^\circ\text{C}$ до влажности мене 1%. Для получения 1 т 95% КФН необходимо 0,725 т H_2SiF_6 и 1,1 – 1,3 т технического NaCl . Этот метод имеет ограниченное применение из-за образования фтор и хлорсодержащих отходов, в состав которых входят 1-3,5% HCl , 0,2-1,8% NaCl , 0,15-0,2% Na_2SiF_6 , которые нейтрализуются раствором негашеной извести [91-115].

Выделение КФН из КФВК можно проводить с помощью 33%-ого раствора

бисульфата натрия (NaHSO_4), полученного при взаимодействии хлористого натрия с серной кислотой. Получений при реакции хлороводород абсорбируется водой, а фильтрат, образовавшийся после отделения КФН из раствора, содержащий около 1,5% КФН и 10% H_2SO_4 , используется при кислотной обработке фосфорсодержащего сырья, при этом образуется 1400кг HCl на 1000кг Na_2SiF_6 [117].

Аналогично для разложения фосфорсодержащего сырья, можно использовать стоки образующиеся при сульфатном способе производства КФН:



Отходы производства хлорсульфоновой кислоты (смесь растворов хлорида и сульфата натрия) можно утилизировать с получением КФН (сульфатный способ с применением раствора сульфата натрия используется на Константиновском химическом заводе с целью получения КФН) [118-121].

Дальнейшие ступени процесса аналогичны ступеням при хлоридном процессе, с той лишь разницей что стоками являются растворы, содержащие: 5-10% - H_2SO_4 ; 1-2,5% - Na_2SO_4 ; 1,6% - Na_2SiF_6 : и промывочные воды, включающие эти же компоненты соответственно: 2,1%; 0,55%: и 0,55%.

По результатам исследований при получении 1т - КФН образуется 0,56т серной кислоты. Для удаления кремнегеля и остаточной кислотности, КФН осаждённый в реакторе промывается 3-4м³ воды, далее раствор 10-15 мин осаждают, а промывочные воды поступают в оборот для растворения сульфата натрия.

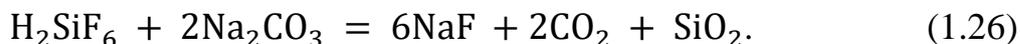
Полученная пульпа фильтруется, выгружается ленточным транспортёром и подаётся в сушилку, где сушится при температуре 360-400°C газами от горелки, которые выходят с температурой 150-180°C, далее продукт измельчается и упаковывается [122].

В современных условиях многие заводы, производящие фосфорные удобрения используют содовый метод получения КФН, осаждая его содой по реакции [123-126]:



При использовании этого способа необходимо строго соблюдать стехиометрические соотношения при загрузке реагентов, во избежания уменьшения выхода КФН, потерь фтора и увеличения остаточной кислотности при избытке кислоты [127].

Избыток же соды приводит к разложению КФН по реакции:



Выделившиеся аморфный диоксид кремния и фторид натрия засоряют полученный продукт [128].

Для налаживания технологии определяли соотношения реагентов, время реакции, максимальный переход фтора в КФН. В этом методе используют 18-20% растворы Na_2CO_3 и 12% H_2SiF_6 , где образуется КФН, далее пульпу КФН разделяют в центрифуге, промывают для уменьшения кислотности, далее осадок подвергают сушке при температуре не выше 105°C . При изменении времени реакции от 10 до 30 мин выход КФН практически постоянен 91-92%. Избыток 110% раствора соды поднимает выход КФН до 94,7%, при значении его менее 90%, выход КФН снижается до 80%. Вместе с этим определено, что строгое соблюдение стехиометрии позволяет получать продукт 99% чистоты, при избытке или недостатке соды КФН выходит 95-97% чистоты.

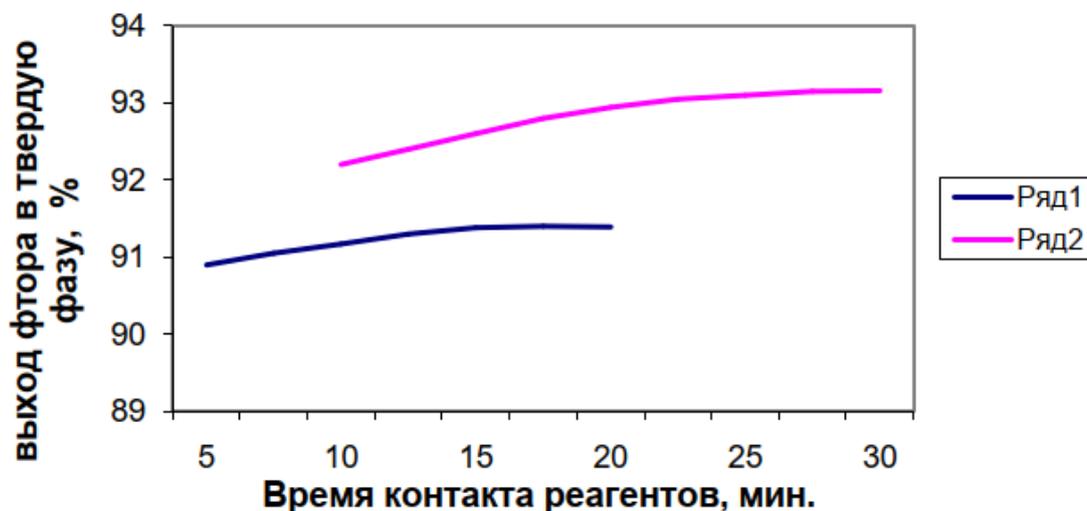


Рисунок 1.6. – Влияние длительности контакта реагентов на выход фтора в твердую фазу, где ряд 1 – безостановочный процесс; ряд 2 – прерывающийся процесс

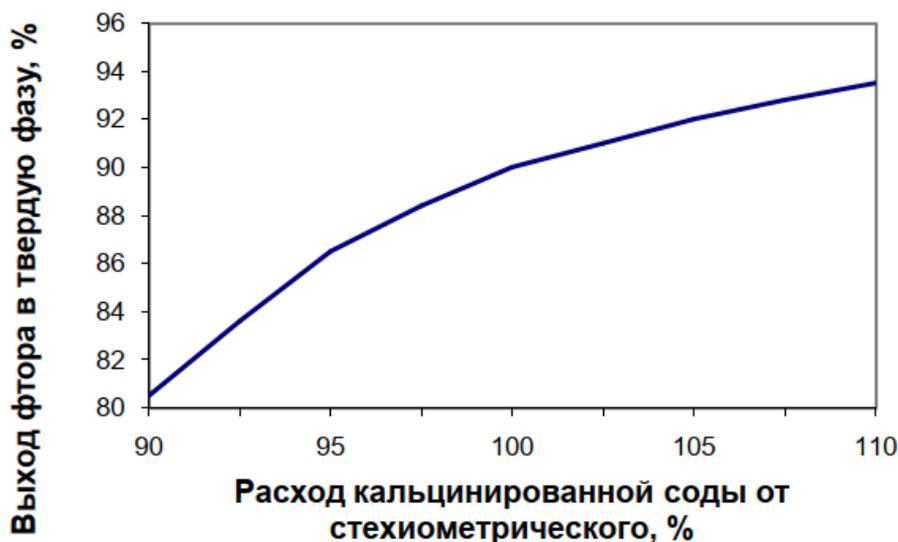


Рисунок 1.7. – Влияние загрузки соды (по стехиометрии) на выход фтора в твердую фазу (Na_2SiF_6)



Рисунок 1.8. – Влияние длительности контакта реагентов на размер частиц КФН

На дисперсность КФН влияет продолжительность процесса, с увеличением длительности контакта размер кристаллов возрастает.

При переработке КФВК, содержащей в своем составе диоксид кремния, ее нейтрализуют раствором едкого натра или соды при рН 0,2-3 в течение 0,25-1 часа, с получением частиц размером 40-60 мкм, для повышения скорости отстаивания.

Для повышения извлечения КФН при использовании карбоната натрия, в

строгом соотношении, КФВК вводят в раствор соды частями, в начале 25-50% на время 20-30 мин, затем остальное [129].

1.7. Переработка глиноземсодержащих руд с применением фторсодержащих соединений

Известны два способа переработки низкосортного глиноземсодержащего сырья, кислотный и щелочной. В современном производстве исследуются методы кислотной обработки низкосортного алюмосодержащего сырья (HCl, H₂SO₄ и HNO₃ кислотами).

Технология комплексного извлечения полезных соединений из низкосортных глиноземсодержащих руд заключается в предварительном дегидратационном обжиге при температуре от 550 до 700°C, далее подвергают разложению с кислотой, образующийся спек растворяют в воде и получают пульпу, после фильтрации, оставшуюся жидкую фазу упаривают до кристаллизации [130].

Применение H₂SO₄ приводит к меньшей коррозии используемого оборудования по сравнению с другими кислотами, а выход глинозёма становится выше. Выход глинозёма достиг 97% при обработке обожжённой руды 45%-ной HNO₃ за 2.5 часа и 96% выхода Al₂O₃ достигнуто при использовании HCl в процессе с каолиновыми глинами и анортозитом.

Важно дополнить, что на современном этапе актуальным стало изучение переработки низкосортного глиноземсодержащего сырья с использованием фтористых соединений. В работе [131] была изучена комплексная переработка кианитовых концентратов с применением гидрофторида аммония (NH₄HF₂), которым обрабатывались концентраты Чимчанского месторождения, где средний состав масс. Al₂O₃ – 62,50%; SiO₂– 36,63%; Fe₂O₃ – 0,24%; TiO₂ – 0,10%; П.П.П. – 0,40% и Егустинского рудопроявления средний состав масс. Al₂O₃ – 59,60%; SiO₂– 37,23%; Fe₂O₃ – 0,32%; TiO₂ – 0,49%; П.П.П. – 0,50%. Разложение проводили в никелевом реакторе НП-2, оснащённом гидрозатвором для поглощения газообразного аммиака при температурах 100–550 °C в течение

0,12–4,5 ч. с закрытой рабочей зоной реактора. В первой зоне улавливался гексафторосиликат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, а во второй зоне $\text{NH}_3 + \text{HF}\uparrow$. При взаимодействии кианитовых концентратов с NH_4HF_2 в соотношении 1:3,1 и комнатной температуре выделяется вода и образуется вязкая масса. Реакции, происходили при спекании в температурном промежутке $100\text{--}200^\circ\text{C}$ и выдержке 0,25–4,5 ч. За 3,5 ч при температуре 200°C , то есть выше температуры плавления NH_4HF_2 достигается максимальное выделение аммиака 99% от теоретического и реакция протекает быстро. Были изучены термодинамические параметры и изменения свободной энергии Гиббса в промежутке 298–773 К для выяснения возможности протекания химических реакций.

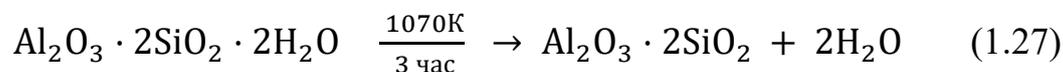
По данным рентгенофазового анализа (РФА), полученный спек имеет $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. В области температур $400\text{--}550^\circ\text{C}$, происходит восстановление оксида алюминия из спека. По результатам проведенных химического и спектрального анализов полученный глинозем содержит 99,8 масс. % Al_2O_3 и следующие примеси (масс. %): $\text{SiO}_2 - 0,02$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,03$.

Теоретические исследования и эксперименты переработки кианитовых концентратов гидрофторидом аммония позволили определить физико-химические условия получения товарных продуктов, таких как: глинозем и аморфный кремнезем. Изучены параметры разложения каолинитовых глин раствором HF с целью извлечения алюминия и кремния гидрометаллургическим способом [132].

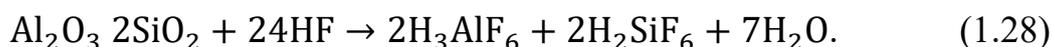
При температуре 348 К, концентрации раствора HF 12% по объему и продолжительности процесса 120 минут наблюдалось почти полное растворение минералов. В результате выщелачивания каолинитовых глин плавиковой кислотой HF , образуется раствор, содержащий H_2SiF_6 и H_3AlF_6 . Были проведены исследования по извлечению двух ценных фторидов, таких как: K_2SiF_6 и Na_3AlF_6 , путем осаждения солями щелочных металлов из раствора от выщелачивания. Строение осажденных фтористых солей определяли методом РФА. Чистота осадка K_2SiF_6 составила 98,8%, тогда как для $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - 89,3\%$. Кроме того, оба синтезированных твердых вещества имеют высокую коммерческую ценность

благодаря их промышленному использованию.

В качестве обрабатываемого минерала использовался технический каолин с размером частиц до 75 мкм, добываемый из месторождения «Сур-дель-Рио», расположенного в провинции Чубут (Аргентина). Образец прокаливали в муфельной печи, при 1073 К в течение 3 часов для преобразования его из кристаллического каолинита в аморфный метакаолинит.



При выщелачивании метакаолина использовали плавиковую кислоту различных концентраций HF 6, 8, 10, 12 и 15%, в интервале температур (288-363 К), и времени реакции (0-120 мин).



При фильтровании пульпы жидкая часть, состоящая из смеси КФВК и фторалюминиевой кислоты, отделяется от твердой, содержащей нерастворимый кварц, который далее промывается. Далее, полученный раствор обрабатывают хлоридом калия с получением в осадке хиратита (K_2SiF_6), который отделяется от раствора фильтрованием



В раствор фторалюминиевой кислоты добавляет хлорид натрия с получением в осадке криолита (Na_3AlF_6)



По результатам работ, проведенных в лаборатории, разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки каолиновой глины плавиковой кислотой с получением хиратита и криолита.

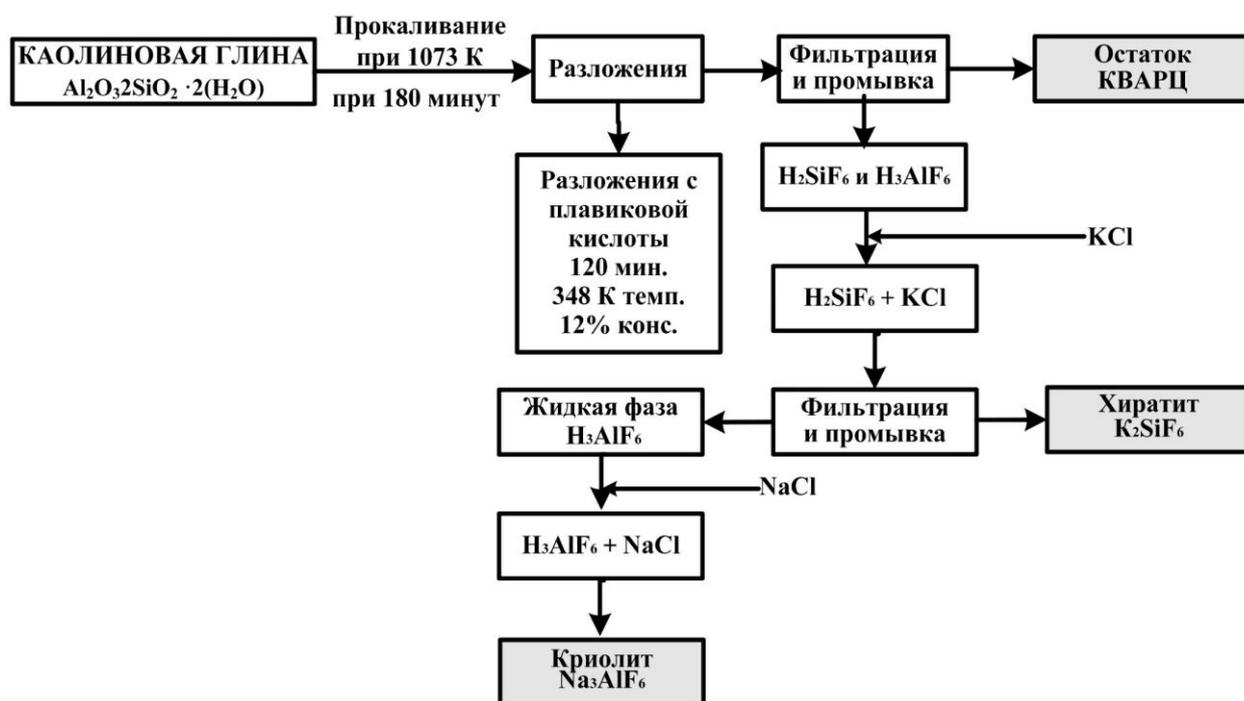


Рисунок 1.9. – Принципиальная технологическая схема комплексной переработки каолиновой глины плавиковой кислотой

1.8. Выводы по литературному обзору и постановка задач исследования

После анализа ряда научной литературы по технологии переработке кремнефтороводородной кислоты было установлено, что существует технология комплексного извлечения полезных соединений из КФВК, таких как: фторид натрия, фторид алюминия, криолит, аморфный кремнезём и др. для использования различными предприятиями, в том числе, при производстве металлического алюминия.

На основе обзора литературы выяснилось, что при переработке КФВК можно получить фтористый водород после ее разложения или с использованием других фторосиликатов. Эта технология включает в себе много ступеней с небольшим выходом конечного продукта и большим расходом концентрированной H_2SO_4 .

В современном химическом производстве используют три метода переработки КФВК с использованием $NaCl$, Na_2SO_4 и Na_2CO_3 для получения кремнефтористого натрия (КФН).

На предприятие ООО «ТАЛКО Кемикал», которое находится в Яванском

районе Республики Таджикистан в качестве основного исходного сырья для получения HF используют плавиковый шпат. В свою очередь содержащийся SiO₂ в составе флюоритового концентрата взаимодействует с плавиковой кислотой, образуя смесь, состоящую из H₂SiF₆ и HF, которая является побочным продуктом. Однако долгое хранение имеет определённую опасность для окружающей среды, поэтому необходима её утилизация. Следует отметить, что в компании «ТАЛКО Кемикал» при максимальной производительности производства плавиковой кислоты образуется смесь 25%-ной КФВК и плавиковой кислоты, количества которой в год составляет около 4 тыс. т.

Фторид натрия, фторид алюминия, криолит и другие фторосиликаты эффективно получают при обработке H₂SiF₆ в промышленности. Существуют технологии утилизации смеси КФВК и плавиковой кислоты для извлечения этих и других полезных соединений.

В современных условиях гидроксид алюминия получают методами Байера и спеканием шихты глинозёмсодержащего сырья. В Таджикистане имеются месторождения глинозёмсодержащих руд с большими запасами, среди которых для исследований выбраны каолиновые глины «Чашма-Санг» и ставролит-мусковитовые сланцы Курговадского месторождения. Целью работы было разработать технологию переработки смеси КФВК и плавиковой кислоты для получения фторида алюминия, криолита и аморфного кремнезема. Литературный обзор показал, что переработка мусковит-ставролитовых сланцев и каолиновых глин более выгодна.

Задачей проведения исследований является:

1. Исследование сырьевой базы: Провести химический и минералогический анализ сланцев месторождения «Курговад» и глины месторождения «Чашма-Санг» для оценки их пригодности в технологических процессах.

2. Термодинамика и кинетика процессов: Изучить термодинамику и кинетические закономерности разложения мусковит-ставролитовых сланцев,

каолиновых глин и гидроксида алюминия в смеси КФВК и плавиковой кислот, определить основные параметры реакций.

3. Синтез и оптимизация продуктов переработки: Разработать и оптимизировать условия получения фторида натрия, аморфного кремнезёма, фторида алюминия и криолита с учётом выхода продуктов, их чистоты и экономической целесообразности.

4. Переработка и утилизация смеси КФВК и плавиковой кислот: Разработать эффективные технологические схемы переработки смеси кислот с применением гидроксида натрия и глинозёмсодержащих руд, минимизировать образование отходов и повысить степень извлечения ценных компонентов.

5. Технологические параметры и аппаратное оформление процесса: Определить ключевые технологические параметры синтеза жидкого стекла из аморфного кремнезёма и разработать оптимальную аппаратно-технологическую схему производства целевых продуктов.

6. Технико-экономическая оценка процесса: Оценить эффективность предложенной технологии, рассчитать технико-экономические показатели, определить перспективность её внедрения в промышленное производство.

ГЛАВА II. УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КФВК, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАОЛИНОВЫХ ГЛИН И МУСКОВИТ- СТАВРОЛИТОВЫХ СЛАНЦЕВ ТАДЖИКИСТАНА. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ

2.1. Технология образования смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот на предприятии ООО «ТАЛКО Кемикал»

Таджикская алюминиевая компания – единственное предприятие в республике, которое использует фторсодержащие соли в качестве электролита при электролитическом производстве алюминия. В Таджикистане функционирует предприятие ООО «ТАЛКО Кемикал» по производству плавиковой кислоты, фторида алюминия и криолита, при котором используется плавиковый шпат (флюоритовый концентрат) в качестве основного сырья. Из-за того, что, в Таджикистане отсутствует флюоритовая руда с высокой концентрацией, из которой можно добывать кусковой флюорит, а местный плавиковый шпат содержит в среднем флюорит – 15-30%, поэтому необходимо обогащение флюоритовых руд флотационными методами. В республике предприятие ОАО «Такобский обогатительный комбинат» является самым крупным производителем флюоритового концентрата.

Химический состав флюоритового концентрата наибольшее значение имеет в технологическом процессе производства безводного фторида водорода. Исходное сырье (CaF_2) в данной технологии должно соответствовать техническому стандарту, который представлен в таблице 2.1.

Наиболее эффективно получение фторида водорода в промышленности при сернокислотном разложении флюоритового концентрата, что имеет огромное значение. Получение фторида водорода состоит из следующих технологических стадий: подготовка сырья флюорит и H_2SO_4 – 98%; смешивание сырья, реакция плавикового шпата серной кислотой; очистка абгазов, выделение чистого HF, утилизация отходящих газов и улавливание остаточного HF.

Таблица 2.1. – Требования к качеству флюорита

Качество сырья (сортность)	Химический состав, %						Зернистость
	CaF ₂ , % не менее	Примеси, не более					
		SiO ₂	CaCO ₃	S	P	влага	
Высший сорт	98	0,6	0,8	-	-	0,5	35мкм ≥ 100%
1 сорт	98	0,8	1,0	-	-	0,5	70мкм ≥ 90%
2 сорт	96	1,0	1,2	-	-	0,5	325мкм ≤ 75%

Технологический процесс сернокислотной обработки флюоритового концентрата проводится во вращающейся печи со стальной барабанной стенкой толщиной 15-16 мм, температура разложения 120-280 °С. Скорость вращения печи составляет 0,5 – 2 об/мин, с установкой наклона до 2°.

В промышленности используют печи с электрическим внутренним или наружным газовым обогревом. После выбора правильного соотношения в шнековом смесителе происходит смешивание кислоты и плавикошпатового концентрата. В большинстве производств для полного разложения флюорита добавляют серную кислоту с избытком на 12 – 14% масс. от стехиометрии. Далее после смешивания во вращающуюся печь поступает реакционная масса, где происходят химические реакции. Образующийся сульфат кальция (ангидрит) из печи отправляется на хранилище, далее нейтрализуют остаток кислот с добавлением извести.

Процесс сернокислотного разложения флюорита протекает в две стадии. В реакционной печи в интервале температур 80-130°С образуется CaF₂ · H₂SO₄ с выделением одной молекулы HF,



В интервале температур 140-370°С флюорит полностью разлагается с выделением второй молекулы HF.



Важно отметить, что при сернокислотном разложении флюорита в реакционной печи, из-за присутствия небольшого количества диоксида кремния

(SiO₂) образуется тетрафторид кремния в результате абсорбции, образуя КФВК и гель кремниевой кислоты (реакция 2.4). В свою очередь при взаимодействии геля кремниевой кислоты с избытком плавиковой кислоты образуется КФВК (реакция 2.5), тем самым предотвращается процесс осаждения кремнегеля на стенках оборудования и в трубопроводах.

Таким образом образовавшаяся смесь состоит из 25% кремнефтористоводородной и 14% плавиковой кислот и является побочным продуктом ООО «ТАЛКО Кемикал».



Процесс образования смеси КФВК и плавиковой кислоты в ООО «ТАЛКО Кемикал» подробно приведен ниже. В ходе получения безводного HF отходящие газы в виде легколетучих соединений и HF после стадии конденсации, а также 1-ой стадии ректификации отводятся в систему, где поглощаются водой с образованием водного раствора этих соединений, т.е. H₂SiF₆ (кремнефтористоводородная кислота). В систему получения H₂SiF₆ отводятся линии аварийных сбросов с ректификационных котлов, а также линии сброса с предохранительных клапанов, установленных на конденсаторах.

Оборудование данной системы состоит из абсорбера с принудительной циркуляцией абсорбента, т.е. серной кислоты H₂SO₄ – 98%, двух последовательно расположенных аппаратов поглощения легколетучих соединений водной средой и двух вентиляторов, создающих разрежение в системе поглощения до (-0,5кг /см²);

а) Абсорбер представляет собой колонный аппарат диаметром D=820мм, высотой H=11556мм, объемом V=5,9м². Ввиду высокой агрессивности продукта переработки внутренняя поверхность аппарата гуммируется. Механизм циркуляции абсорбента состоит из центробежных насосов и холодильника, охлаждающего абсорбент в ходе его циркуляции;

б) Аппараты поглощения легколетучих соединений водной средой состоят

из инжектора, работающего по принципу аппарата «Вентури», емкостью $V=4,45\text{ м}^3$ каждая, и абсорбционных каплеуловителей.

Циркуляция водной среды в данных аппаратах осуществляется центробежными насосами. В ходе циркуляции вода охлаждается в холодильниках. Холодильники – это одноходовые теплообменные аппараты с графитовым покрытием.

В ходе проведения технологического процесса легколетучие соединения серы, HF и SiF_4 поступают на орошение в абсорбер. В абсорбере серная кислота, переливаясь из котла абсорбера, самотеком поступает на орошение газа HF в промывочную колонну. Оптимальное же количество H_2SO_4 , циркулируя по системе, абсорбирует входящие газы.

При абсорбции улавливаются легколетучие соединения HF, S, неабсорбированные пары в виде SiF_4 через вершину колонны отводятся под действием разности давлений в аппараты поглощения газа.

Часть паров, поступающих через инжектор, поглощается циркуляционной водой, насыщая ее, тем самым увеличивая процентное содержание растворённого газа в циркуляционной воде. Непоглощенная часть газа поступает на 2-ю стадию поглощения через каплеуловитель, исключаящий каплеунос из емкости. Аналогичным способом происходит насыщение циркуляционной воды и на 2-ой стадии.

Циркуляционный водный раствор в емкости постоянно пополняется водным раствором низкой концентрации из емкости системы нейтрализации. Одновременно содержимое емкости отводится обратно в емкость, где по мере насыщения водного раствора газами SiF_4 и достижения концентрации более 30%, содержимое емкости сливается и откачивается в баки хранения кремнефтористоводородной кислоты. После слива насыщенного раствора аппараты вновь пополняются обедненным водным раствором из системы нейтрализации.

2.2. Химический анализ смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот

Перед проведением исследований по технологии комплексной переработки смеси КФВК и плавиковой кислот, проводятся соответствующие анализы с целью определения химического состава используемых компонентов.

Например, определение содержания плавиковой кислоты в составе КФВК проводится следующим образом согласно ГОСТ 2567-89: 10 мл смеси кислот с помощью пипетки помещают в полиэтиленовый стакан, содержащий 10 мл воды, закрывают крышкой и взвешивают. К полученному раствору прибавляют 2,5 г хлористого калия, 2-3 капли фенолфталеина и титруют из бюретки раствором гидроксида натрия до устойчивой розовой окраски в течение 60 с.

Массовую долю фтористого водорода (X) в процентах вычисляют по формуле:

$$X\% = \frac{0,01 \cdot V \cdot 100}{m},$$

где V – объем раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование, см³;
0,01 – масса фтористоводородной кислоты, соответствующая 10 см³ раствора гидроксида натрия концентрацией 0,5 моль/дм³, г;

m – масса навески, г.

Определение КФВК в составе смеси кислот: 10 мл смеси кислот помещают в полиэтиленовый стакан, содержащий 10 мл воды, закрывают крышкой и взвешивают, приливают 5 мл раствора хлористого натрия и выпаривают досуха на водяной бане. Далее приливают 10 мл раствора борной кислоты, 20 мл воды к сухому остатку и нагревают до растворения солей. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят объем до метки водой и перемешивают.

10 мл полученного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, приливают 0,5-1 мл раствора серной кислоты концентрации 0,15 моль/дм³ до слабо-красной окраски лакмусовой бумаги, опущенной в раствор, и далее поступают так же, как при построении градуированного графика.

Массовую долю кремнефтористоводородной кислоты в процентах вычисляют по формуле:

$$X\% = \frac{m_1 \cdot 2,4}{m},$$

где m_1 – масса SiO_2 , найденная по градуированному графику, мг;

2,4 – коэффициент пересчета SiO_2 на H_2SiF_6 ;

m – масса навески, г.

2.3. Геологическая характеристика мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад»

Месторождение расположено на южном склоне Дарвазского хребта, на правом берегу реки Пяндж, между ее правыми притоками р. Висхарви на северо-западе и р. Пошхарв на юго-востоке (рис. 2.1.). В административном отношении месторождение находится на территории Дарвазского района ГБАО.

Отложения нижнего протерозоя на площади месторождения представлены метаморфическими толщами Баршудской серии, которое подразделяется на Шодакскую (нижняя) и Тогмайскую свиты, которые имеют постепенные согласные переходы (рис. 2.1).

Шодакская свита – (PR_1Sd) занимает нижние части склонов по правобережью р. Пяндж.

Свита представлена гнейсами и кристаллическими сланцами. Гнейсы обычно биотитовые, двуслюдяные и гранатово - двуслюдяные, нередко с амфиболом. Практически во всех их разновидностях присутствует гранат, но наибольшее его количество приходится на двуслюдяные. В составе руды довольно часто встречаются ставролит ($\text{Fe}\dots\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_2\text{O}_2(\text{OH})_2$) – гранат – биотитовые ($\text{K}(\text{Mg},\text{Fe}),(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH},\text{F})_2$), реже андалузит ($\text{Al}_4(\text{SiO}_2)\text{O}$) – гранат ($\text{Fe},\text{Al},(\text{SiO}_4)_3$ – биотитовые и редко гнейсы с кианитом ($\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$). Андалузит и кианит образуют узловатые структуры. Последние, как правило, приурочены к экзоконтактной части Курговадского гранитоидного массива. Примерно в 150-200 м от контакта кианит встречается реже или не встречается.

По данным химанализа бороздовых проб без разделения их по разновидностям, т.е. в пробу могли попасть как ставролит-гранат-биотитовые, так и кварц-двуслюдяные, либо кварц-мусковитовые и другие разновидности кристаллических сланцев, минимальное содержание Al_2O_3 – 14,35%, максимальное – 21,63%, среднее содержание находится в пределах 16-18%, K_2O – 3,06%, SiO_2 – 62,43%, Fe_2O_3 – 6,7%.

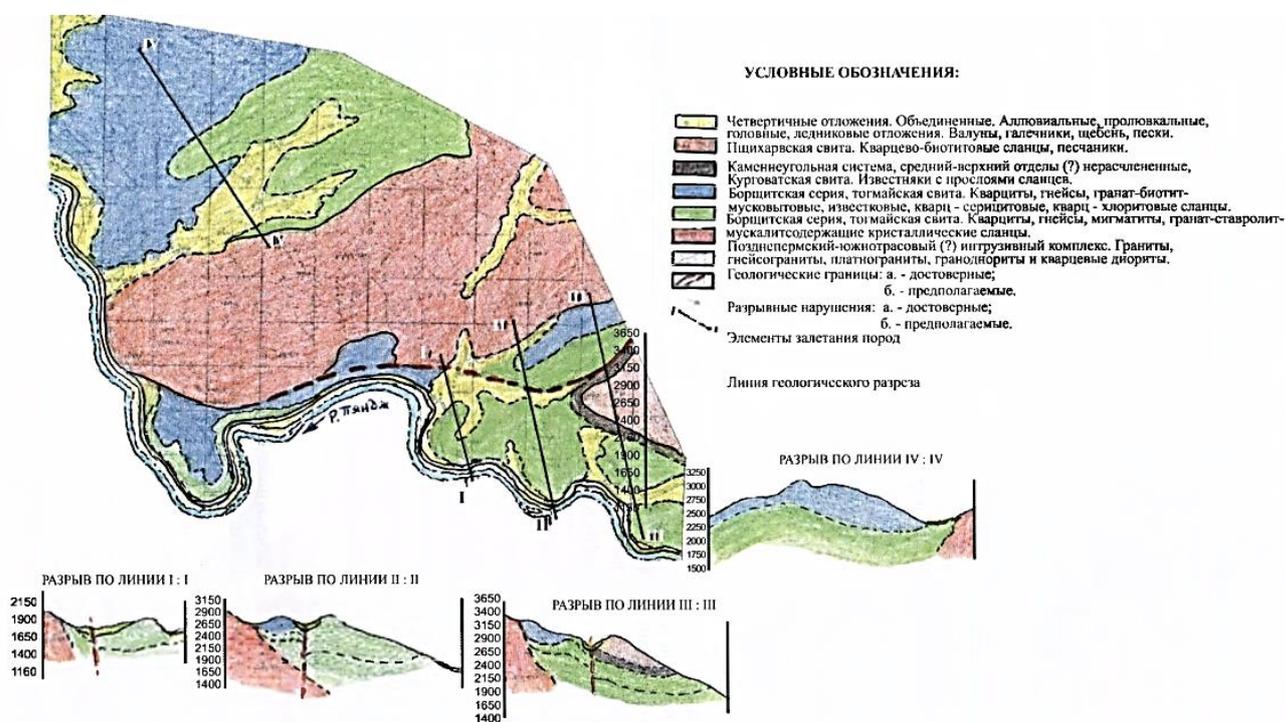


Рисунок 2.1. – Схематическая-геологическая карта Курговадской площади масштаб: 1:25 000

Кристаллические сланцы менее массивные, среди них выделяются двуслюдяные и моно-слюдяные разновидности и также содержат гранат, изредка кианит, либо андалузит, а ставролит присутствует как составляющий элемент в разных пропорциях.

В междуречье Удуга – Пошхарв в толще кварц-мусковитовых сланцев содержание мусковита в породе составляет 50-60%, кварца до 20-25%. Сланцы нередко содержат прослои со ставролитом и гранатом. Ставролит развит по плоскостям напластования, размер кристаллов в длину достигает 6-7 см, редко – 10-12 см и иногда замещен серицитом. Обычно в породах с умеренно повышенным давлением встречаются гранат-ставролитовая минерализация.

Тогмайская свита (PR_{1tg}) развита на западе площади, в верховьях одноименной реки. Сложена переслаивающимися слюдистыми кварцитами и серебристыми слюдисто-кварцевыми сланцами с подчиненными прослоями гнейсов. По минеральному составу сланцы и гнейсы идентичны таковым в Шодакской свите.

В среднем течение р. Тогмай в средней части разреза свиты, отмечена пачка преимущественно мусковитовых (кварц-мусковитовых) сланцев, мощностью 200-320м с содержанием мусковита в породе до 40-50%.

Каменноугольная система представлена Курговадской свитой и распространена в междуречье Удуга – Пошхарв. Сложена слоистыми, пепельно-серыми или черными известняками.

Пермская система представлена Пшихарвской свитой (Pps), распространена там же, где и Курговадская свита и сложена переслаивающимися темно-серыми мелкозернистыми песчаниками, туфопесчанниками, алевролитами и глинистыми сланцами.

Интрузивные образования на площади месторождения развиты довольно широко и представлены гранитоидами Курговадского комплекса пермо-триасового (P_1-T_1) возраста. Граниты, гранодиориты, прорывая повсеместно породы Боршудской серий, образуют антиклиналоподобную структуру типа плутона, купольная часть плутона представлена тоналитами.

На контактах с вмещающими породами Шодакской свиты образована иньекционная зона – мигматизация согласно со сланцеватостью пород.

В тектоническом отношении площадь месторождения приурочена к Курговадской структурно-формационной подзоне, зоне Северного Памира. Подзона представляет собой крупный, клинообразной формы тектонический блок, ограниченный с юго-востока Уйблоксским (УБ) разломом, с северо-запада Вимсхарвским (ВС) разломом. В пределах подзоны по степени метаморфизма можно выделить два структурных этажа: нижний – протрозойский и верхний среднекаменноугольно-пермский. Нижний этаж имеет широкое распространение и участвует в строении Курговадской антиформы

(антиклиналь) северо-восточного простирания. Ядро складки прорвано гранитоидами Курговладского массива, которые имеют пологие очертания, крылья более крутые (СЗ – 50-80°, ЮВ – 30-40°). Антиклиналь сформирована, вероятно, до начала палеозойской эры. Последующие фазы складчатости лишь усложнили ее, о чем свидетельствует сохранившееся до настоящего времени пологое залегание отложения верхнего палеозоя.

Антиклиналь осложнена небольшим количеством складок, в ядре которых в районе междуречья Пяндж – Удуга залегает толща преимущественно мусковитовых $(KAl(AlSi_3O_{10})(OH)_2)$, кварц (SiO_2) – мусковитовых сланцев верхней части Шодакской свиты. Разрывные нарушения имеют весьма ограниченное распространение. Четко фиксируется крутопадающий разрыв по р. Удуга.

Месторождение Курговлад охватывает территорию площадью около 70 км², в центральной части, которой расположены гранодиориты Курговладского комплекса (29 кв.км) (рис. 2.2), который делит метаморфические породы Шодакской свиты на два блока: северо-западный и юго-восточный.

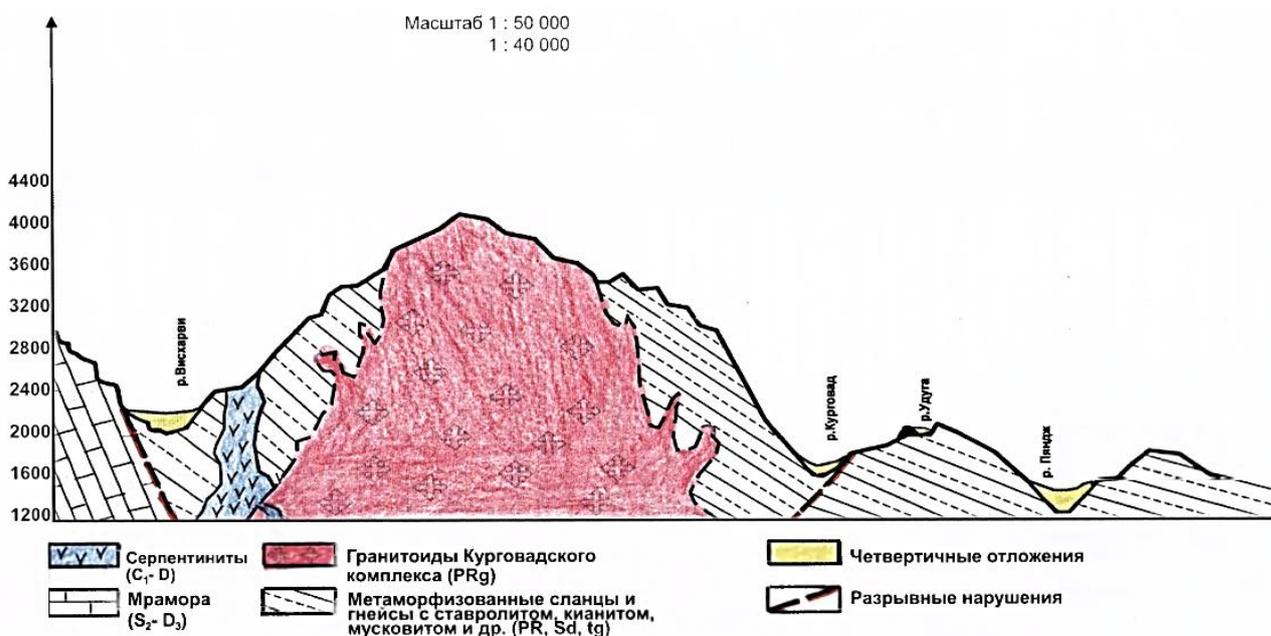


Рисунок 2.2. – Геологический разрез междуречья Висхарви – Куговлад – Пяндж

В результате проведенных в 2005 - 2006 годах поисковых работ было установлено, что ставролит в кристаллических сланцах распространен довольно

широко – частота его встречаемости по площади достигает 70-80%, но богатых больших скоплений не выделено. На площадях Шодакской свиты, где проводили общие поиски, содержание ставролита составляет 10-15%. Участки с визуальным содержанием более 20% выделили в качестве проявлений.

Всего на площади Шодакской свиты выделено 4 проявления с содержанием ставролита более 20% и мусковита, приуроченных исключительно к кристаллическим сланцам.

В целом по пяти проявлениям Курговадского месторождения прогнозные ресурсы составляют:

$$P_{\text{руда общая}} = 8\,003\,382\,075 \text{ т.}$$

$$P_{\text{ставролит}} = 1\,557\,928 \text{ т, } Al_2O_3 - 782\,858 \text{ т.}$$

$$P_{\text{мусковит}} = 4\,580\,732\,910 \text{ т, } Al_2O_3 - 1\,557\,449\,189 \text{ т.}$$

$$P_{\text{ставролит+мусковит}} = 1\,557\,928 + 4\,580\,732\,910 = 4\,582\,290\,838 \text{ т.}$$

$$P_{Al_2O_3 \text{ всего}} = 1\,557\,449\,189 + 782\,858 = 1\,558\,232\,047 \text{ т.}$$

Как видно из вышеизложенного материала, даже на стадии общих поисков выявлены участки с проявлениями ставролита и мусковита. Приведены прогнозные ресурсы ставролита, мусковита и определены прогнозные запасы глинозема в этих рудах [141].

2.4. Описание каолинитсодержащего сырья месторождения

«Чашма-Санг»

Месторождение каолиновой глины «Чашма-Санг» расположено на южном склоне Гиссарского хребта на водоразделе междуречья Хонака – Суффа и охватывает площадь 0,2 км².

В геологическом строении месторождения принимает участие комплекс мезозойских отложений, характерных для угольных месторождений Южного Гиссара. Здесь на размытой поверхности палеозойского складчатого фундамента с угловым и азимутальным несогласным переходом залегают отложения мезозоя. В районе Чашмасангского месторождения мезозойские отложения представлены юрской толщей, которая образует ряд субгоризонтально лежащих денудационно-

эрозионных останцев, ориентированных в юго-восточном направлении.

В основании юрской толщи залегает пачка углистых каолиновых аргиллитов с маломощными прослоями алевропесчанников и песчаников, мощность пачки 30 м. Выше залегают кварцевые песчаники, гравеллиты и конгломераты с линзами и прослоями аргиллитов и алевролитов мощностью 120-150 м. В верхней части разреза юры находятся известняки, мощностью 20-30 м.

На площади месторождения была проведена геологическая съемка масштаба 1:500 на топографической основе того же масштаба. Лабораторные исследования (химический анализ, рентгеноструктурный и физико – механические анализы) проводились в ЦЛ Главного управления геологии, лаборатории «Таджикгипротранстроя» и физико-техническом институте им. С.У. Умарова, а на Таджикском алюминиевом заводе проводились технические испытания.

На месторождении выделены три участка: Западный, Центральный и Восточный, из которых два участка (Центральный и Восточный) изучены на стадии предварительной разведки. На Центральном участке продуктивный горизонт прослежен на протяжении 300 м. Он сложен глинами и аргиллитами, среди которых отмечаются небольшие линзы и прослои песчаников, алевропесчанников до 2-3 м мощностью. В целом мощность горизонта варьируется от 21 до 58 м.

На Восточном участке горизонт каолиновых глин прослежен на 340 км и имеет мощность от 17 до 54 м.

В целом, относительно монолитный горизонт каолиновых глин и кварцевых песчаников образуют синклинали с постепенным погружением в северо-западном направлении.

По гранулометрическому составу каолиновые глины относятся к низко – и среднедисперсным. Гранулометрический их состав, следующий: фракция – 0,5 – 0,1 мм - 9,7%, 0,1-0,05мм – 7,38%, менее 0,01-45,63%. Основную фракцию в каолиновых глинах составляет каолинит ($Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$).

В виде примесей отмечается гидрослюда ($Na, Al (AlSi_3O_{10})(OH)_2$) – до 5 –

10% и хлорит $(Mg, Fe)_3(OH)_2(Al_3O_{10}) \cdot (Mg, Fe)_3(OH)_6$, присутствует также тонкодисперсный свободный кварц (SiO_2).

Среднее содержание полезных компонентов в прокаленном состоянии составляет (%):

Каолиновые глины - SiO_2 – 67,78%, Al_2O_3 – 23,5%, Fe_2O_3 – 2,24%.

По содержанию глинозема каолиновые глины относятся к полукислым с высоким содержанием кремнезема и со средним содержанием красящих окислов. Огнеупорность глин колеблется от 1590 до 1900°C (среднее 1674°C).

Технологическим испытанием подвергались кирпичи, изготовленные из каолиновых глин Чашмасангского месторождения. Этими кирпичами была зафутирована цокольная часть более 100 электролизеров, которые успешно выдержали промышленные испытания. Проведенная аттестация Таджикстандартом в 2007 г. подтвердила соответствие кирпичей ГОСТу – 8961 - 73 и 390 - 96.

Установлено также, что глины пригодны в качестве пластификатора при производстве шамотных кирпичей марки ШБ-1. Тем самым установлено, что по качественным показателям Чашмасангские каолиновые глины не уступают глинам Ангреновского месторождения.

По результатам проведенных работ и по временным кондициям были подсчитаны запасы каолиновых глин. Общие геологические запасы каолиновых глин по категориям C_1 , $+C_2$ составляют 1958892 тонн, в том числе по категории C – 478190 тонн (23,5%) и C_2 – 1 480 702 тонн (76,5%). Запасы каолиновых глин в Государственной комиссии запасов не утверждены [133].

2.5. Методика проведения химических анализов глиноземсодержащих руд

Определения химический состав глиноземсодержащих руд проводится по титриметрический анализ один из методов количественного анализа по следующий ГОСТ 58220-2018. Этот анализ основан на измерении объема известной концентрации раствора, который расходуется для определения

компонентов в составе раствора.

В платиновом тигле взвешивают 0,5000 г глиноземсодержащих руд с смеси сода и помещают в муфельную печь с температурой 950 °С и выдерживают 20 мин для получения однородного плава. Тигель с плавом охлаждают и добавляют HCl 1:1 и упаривают и снова растворяют дистиллированной водой с 2-3 каплей желатина после фильтрации и объема раствора доводят до 250 мл. SiO_2 определяют после сжечь бумаги при температуре более 900 °С, остаток взвешивают.

Al_2O_3 определяют по методике: 15 см³ аликвот, 20 см³ трилон Б, дистиллированной водой 65 см³, 2-3 каплей раствор фенолфталеина 1% в колбу а также 2-4 каплей NH_3 и HCl до бесцветный и приливают 20 см³ натрия уксуснокислого с индикатора и титруется с раствором $Zn(NO_3)_2$ до изменения цвет. Далее приливают 40 см³ NaF , 4% до 1 минут раствор кипятят до жёлтый цвет, охлаждают и титруется с раствором $Zn(NO_3)_2$ до изменения цвет.

Массовую долю Al_2O_3 , вычисляют по формуле;

$$\%Al_2O_3 = \frac{T \cdot V_1 \cdot V_3}{V_2} \cdot 100, \quad (2.1.1)$$

где: V_1 – объем анализируемого раствора;

T – титр трилон Б;

V_2 – объем проба для анализа;

V_3 – объём израсходованного количества трилон Б на обратное титрование.

Количество Fe_2O_3 определяют по методике: 20 см³ аликвот, добавляют 3-4 каплей HNO_3 и 80 см³ воды кипятят, охлаждают и добавляют 2-3 каплей сульфосалициловой кислоты и титруют трилона Б. Таким образом, по следующей формуле определяют содержание железа в раствор:

$$\%Fe_2O_3 = \frac{T \cdot V_1 \cdot V_3}{V_2} \cdot 100, \quad (2.1.2)$$

где: V_1 – объем анализируемого раствора;

T – титр Zn^{2+}/Al_2O_3 ;

V_2 – объем проба для анализа;

V_3 – объём израсходованного количества $Zn(NO_3)_2$ на обратное титрование.

С помощью пламенного фотометра марки ПФМ-1 определяют присутствие Na, K в растворе и их количества рассчитывают по калибровочному графику.

ГЛАВА III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ СМЕСИ КИСЛОТ

3.1. Термодинамика процесса получения фторида натрия из смеси КФВК и плавиковой кислот с применением гидроксида натрия

В Республике Таджикистан не так давно построено и запущено предприятие ООО «ТАЛКО Кемикал», которое используют плавиковый шпат (флюоритовый концентрат) в качестве исходного сырья. При процессе производства плавиковой кислоты образуются газы, такие как: H_2O ; SO_2 ; SiF_4 ; CO_2 , также смесь, состоящая на 25% из кремнефтористоводородной (КФВК) и 14% плавиковой кислот как побочных продукт, так как она накапливается и требует больших объемов для хранения. Однако долговременное хранение имеет определённую опасность для окружающей среды, поэтому с целью увеличения экологических, социальных и экономических показателей необходима её утилизация.

В работе рассматриваются пути решения этих проблем. Нейтрализация смеси КФВК и плавиковой кислоты с применением Na_2CO_3 и $NaOH$ является одним из простым способом, в результате которой образуются кремнефторид (КФН) и фторид натрия. В лабораторных условиях исследована технология получения фторида натрия и аморфного кремнезёма из смеси КФВК и плавиковой кислоты с гидроксидом натрия. Процесс нейтрализации проходит в две стадии. На первой стадии образуются фторид натрия и метасиликат натрия:



Путем термодинамических расчетов были определены значения изменений энтальпии (ΔH) и свободной энергии Гиббса при постоянном значении (ΔS) и температуры в пределах от 303 до 363 К, данные которых приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1. – Термодинамические значения изменений (ΔG^0)

- ΔH , кДж моль	ΔS , кДж/ моль	Термодинамика переработки смеси КФВК и плавиковой кислоты с гидроксидом натрия						
		- ΔG , кДж						
		303К	313К	323К	333К	343К	353К	363К
-680,36	-0,0016	-680,36	-680,35	-680,33	-680,32	-680,30	-680,28	-680,27
-97,54	0,0690	-118,72	-119,42	-120,12	-120,82	-121,52	-122,22	-122,92

Полученные данные в таблице свидетельствуют о том, что взаимодействие смеси КФВК и плавиковой кислоты с гидроксидом натрия протекает самопроизвольно ($\Delta G_{298}^0 < 0$). График зависимости изменения энергии Гиббса (ΔG^0) от температуры представлен на рис. 3.1.

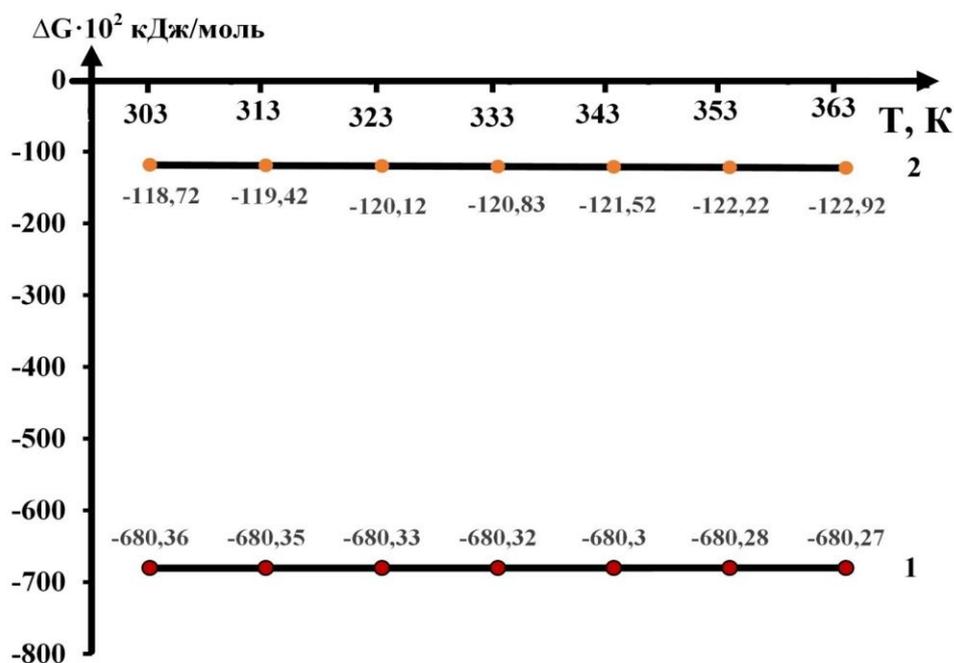


Рисунок 3.1. – Зависимость изменения ΔG полученного фторида натрия от температуры

Установлено, что (рис. 3.1) при повышении температуры изменение значений ΔG протекающих реакций отрицательны. По полученным результатам термодинамических характеристик можно сделать вывод, что реакции 3.1 и 3.2 протекают самопроизвольно, и при повышении температур от 303 до 363 К

значения изменений ΔG^0 для указанных реакций плавно уменьшаются.

3.2. Технология получения фторида натрия и аморфного кремнезема из смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот

При производстве алюминия методом электролиза растворенного глинозема в криолитовом расплаве используют различные фтористые соли, для уменьшения температуры плавления электролита и регулировки криолитового отношения.

Фтористый натрий используется как добавка в состав флюсов для очистки расплавленных металлов, в небольших количествах при производстве лекарств, жаропрочных материалов и цементов, а также для регулирования криолитового отношения.

При максимальной производительности предприятия «ТАЛКО Кемикал» в год образуется более 4 тысяч т. смеси 25%-ной КФВК и плавиковой кислоты в качестве побочного продукта, поэтому необходима его утилизация.

Существуют различные технологии переработки смеси КФВК и плавиковой кислоты, при которых образуются КФН и фторид натрия, фторид алюминия или криолита.

Оптимальным способом переработки смеси H_2SiF_6 и HF является нейтрализация NaOH с образованием КФН и фторида натрия. Однако из-за содержания кремния в КФН эта смесь плохо подходит для электролиза алюминия. Тем не менее, можно получить чистый NaF , увеличив количество NaOH .

Исследованиями гидрохимической технологии получения NaF и аморфного SiO_2 в лаборатории установлено, что получение фторида натрия из смеси кислот происходит в две стадии согласно реакциям 3.1, 3.2.

На второй стадии метасиликат натрия гидролизуется, образуя аморфный оксид кремния и гидроксид натрия (реакция 3.3):



Исходя из этого в лабораторных условиях был изучен процесс

нейтрализации смеси H_2SiF_6 и HF с NaOH от температуры, концентрации и времени, результаты которого представлены в таблице 3.2.

Таблица. 3.2. – Влияние технологических параметров на степень извлечения очищенного фторида натрия

Технологические параметры			Выход NaF , %	Содержание примесей, %	
t, °C	τ , мин.	C_{NaOH} , %		SiO_2	Na_2SiF_6
25	15	25	88,9	-	9,7
65	15	25	86,5	3,5	5,2
75	15	25	82,2	5,6	4,3
85	15	25	78,3	10,7	-
25	5	25	86,9	-	12,8
25	10	25	88,1	-	8,3
25	20	25	87,3	3,4	5,2
25	25	25	86,8	5,6	3,5
25	30	25	86,1	7,8	0,5
25	15	5	15,2	10,9	72,2
25	15	10	35,6	8,9	53,3
25	15	15	67,3	5,4	25,4
25	15	25	88,7	0,5	10,5
25	15	35	90,1	-	-
25	15	45	93,4	-	-

Из табл. 3.2. видно, что при повышении температуры увеличивается гидролиз метасиликата натрия и снижается выход фторида натрия. При уменьшении времени нейтрализации происходит увеличение образования КФН, а при длительности процесса нейтрализации свыше 15 мин выпадает SiO_2 который загрязняет NaF .

При исследовании влияния концентрации гидроксида натрия установлено, что с увеличением концентрации гидроксида натрия разложение КФН возрастает до максимального уровня, а гидролиз метасиликата натрия снижается до

минимального предела. При этом оптимальными параметрами получения фторида натрия являются: продолжительность процесса нейтрализации – 15 мин, температура – 25°C, концентрация гидроксида натрия – 450 г/л. В таких условиях степень выход фторида натрия составляет более 93%.

Результаты химического анализа для выявления чистоты полученного продукта, результаты которого представлены в табл. 3.3. в сопоставлении с чистым продуктом.

Таблица 3.3. – Сравнительная характеристика физико-химических показателей стандартного фторида натрия и исследуемого образца

Наименование показателей	Норма		
	Чистый для анализа (ч.д.а) ОКП 26 21121192 03	Чистый (ч.) ОКП 26 2112 1191 04	Фторид натрия, полученный из смеси КФВК и плавиковой кислоты
1. Массовая доля фтористого натрия (NaF), %, не менее	99	98	98,5
2. Массовая доля нерастворимых веществ, %, не более	0,02	0,05	0,04
3. Массовая доля кислоты (в пересчете на HF), %, не более	0,03	0,20	0,08
4. Массовая доля щелочи (в пересчете на Na ₂ CO ₃), %, не более	0,10	0,20	0,16
5. Массовая доля кремния, %, не более	0,01	0,01	0,01

По результатам химического анализа (табл. 3.3.) видно, что полученный фторид натрия соответствует нормативным требованиям ГОСТ 4463-76.

Для определения минералогического состава полученного продукта была отобрана проба фильтрованного осадка и проведен её рентгенофазовый анализ

(РФА), результат которого представлен на рис. 3.2. и в табл. 3.4, 3.5.

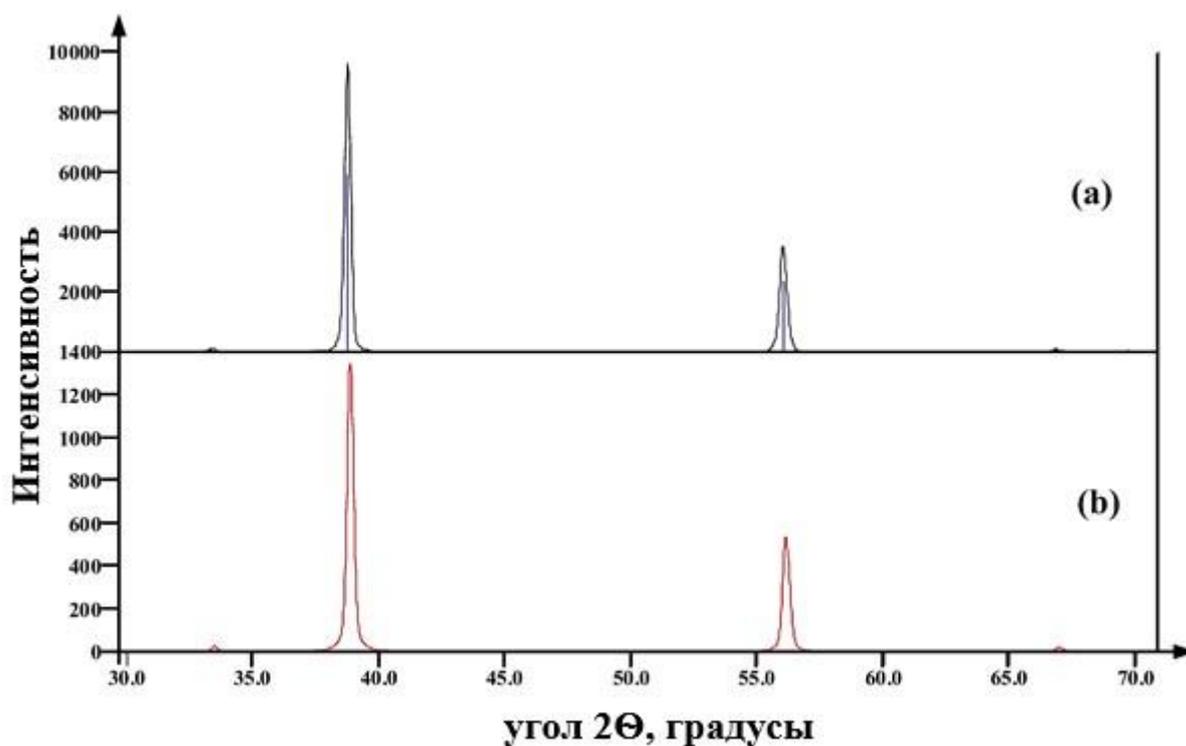


Рисунок 3.2. – Рентгенограмма исследуемого образца (а) и стандартного эталона NaF (б)

В табл. 3.4 представлены данные о количественном и качественном составе анализируемого образца.

Таблица 3.4. – Результаты РФА отобранного образца

Наименование (минерал или соединение)	Химическая формула	Содержание, %	Соответствие пиков	
			Найденные	Общее
Виллиомит	NaF	99,99	4	4
Сумма	-	99,99		

В табл. 3.5 представлены данные РФА образца, соответствующие минералу виллиомиту (рис. 3.2).

Таблица 3.5. – Показатели РФА исследуемого образца (А-виллиомит)

2-Тета	D-Расстояние	Интенсивность	Ширина	Точность	Соответствие
33.393	2.6811	106	0.208	100%	А
38.765	2.3210	5910	0.185	100%	А
56.031	1.6399	2354	0.204	100%	А
66.843	1.3985	70	0.210	100%	А

Согласно данным рентгенограмм рис. 3.2. и таблиц 3.4, 3.5 данный образец относится к минералу виллиомит (номер по картотеке PDF 36-1455) и подтверждает протекание реакций 3.3 и 3.4.

Полученный фторид натрия может быть непосредственно использован в электролизном производстве алюминия для регулирования криолитового отношения, в производстве криолита гидрохимическим методом, в производстве литейных флюсов, производстве различных материалов. Кремнегель можно применять как сырьё для получения жидкого стекла, при производстве лекарственных препаратов, а также качестве гидрогеля и др.

3.3. Получение жидкого стекла из аморфного кремнезема, полученного из смеси КФВК и плавиковой кислот, с использованием гидроксида натрия

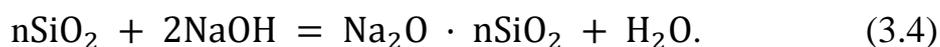
Жидкое стекло – это материал, обладающий особыми свойствами, поэтому находит широкое применение в различных сферах деятельности. В современных условиях жидкое стекло получают при взаимодействии соединении щелочных металлов Na, K, Li и оксида кремния, но его состав зависит от способа изготовления. Наиболее широко применяют натриевое жидкое стекло, так как его свойства и экономическая себестоимость удовлетворяют большинству потребителей. В промышленности кроме растворения растворимых стекол в воде, существуют другие методы производства жидкого стекла, например: спекание кварца с карбонатом натрия или калия при высоких температурах, растворение аморфных оксидов кремния или кристаллических порошков или безводных щелочных силикатов в щелочах.

В природе существует три типа аморфного оксида кремния: трепел, диатомит, инфузорит, которые различаются лишь внешним видом, но очень близки друг к другу по физико-химическим свойствам. Их основной состав – SiO₂, содержание которого колеблется от 94 до 95%. Количество примесей, особенно оксидов, находится в пределах 5-6%.

Исходя из этого было проведено исследование по получению соответствующего нормативу жидкого стекла из аморфного кремнезёма, который был получен при переработке смеси КФВК и плавиковой кислоты.

После фильтрации и промывки фторида натрия горячей водой раствор метасиликата натрия разбавляется и гидролизуется с осаждением аморфного кремнезёма. Для подтверждения степени чистоты продукта гидролиза (аморфного кремнезёма) был проведен силикатный анализ и установлено, что содержание кремнезёма в составе высушенного продукта составляет более 98%.

Далее в лабораторных условиях был изучен процесс получения жидкого стекла из аморфного кремнезёма в зависимости от различных параметров, таких как: влияние концентрации гидроксида натрия, температуры и продолжительности процесса. Образование жидкого стекла протекает по следующей реакции (3.4).



Результаты исследований по растворению аморфного кремнезёма представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6. – Параметры, влияющие на степень растворения аморфного кремнезёма в гидроксиде натрия

Параметры			Степень растворения аморфного кремнезёма, %
t, °C	τ, мин.	C _{NaOH} , %	
25	60	10	7,2
45	60	10	36,1
65	60	10	65,9

Продолжение таблицы 3.6

85	60	10	86,8
90	60	10	97,9
90	15	10	22,3
90	30	10	57,1
90	45	10	77,3
90	75	10	98,2
90	60	5	98,5
90	60	15	98,2
90	60	20	98,1
90	60	25	97,6

По таблице 3.6. результатов видно, что растворимость аморфного SiO_2 увеличивается при росте температуры от 25 до 90°C, концентрации раствора NaOH от 5 до 25 % масс и длительности процесса от 15 до 60 минут. Для получения жидкого стекла с оптимальным силикатным модулем (2,6-3) целесообразно использование NaOH концентрацией 10% масс. при 60 мин и температуре 90 °С.

В лаборатории ОАО «ТАЛКО» были изучены все технические параметры, а также проведен химический анализ для сравнения со стандартными показателями, результаты которого представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7. – Технические параметры полученного жидкого стекла по сравнению с показателями стандартного жидкого стекла

Наименование показателя	Требования для жидкого стекла марки			Жидкое стекло, полученное из аморфного кремнезёма
	А	Б	СНЖ1	
1. Массовая доля диоксида кремния, %	22.7-29.6	24.3-31.9	29.7-36.0	24,5

Продолжение таблицы 3.7

2. Массовая доля оксидов железа и алюминия, %. не более, в т.ч. оксида железа	0.25			0,15
3. Массовая доля оксида натрия, %	9.3-12.8	8.7-12.2	10.9-13,8	10,1
4. Силикатный модуль	2.3-2.6	2.6-3.0		2,3
5. Плотность, г/см ³	1.36-1.45		1.47-1.52	1,37

Как видно из результатов табл. 3.7 жидкое стекло, полученное из аморфного кремнезёма, соответствует требованиям марок А и Б жидкого стекла по ГОСТ 13078-81.

Таким образом, производство жидкого стекла из аморфного кремнезёма, является целесообразным и не требует больших энергетических затрат, а также просто во внедрении, можно широко использовать в различных областях строительства, при капитальном ремонте ванн, производстве алюминия.

3.4. Разработка технологической схемы получения фторида натрия, кремнегеля и жидкого стекла при комплексной переработке смеси КФВК и плавиковой кислот

На основе полученных результатов нейтрализации смеси H_2SiF_6 и HF с применением раствора NaOH разработана трехстадийная технологическая схема (рис. 3.3) получения фторида натрия, аморфного кремнезёма и жидкого стекла.

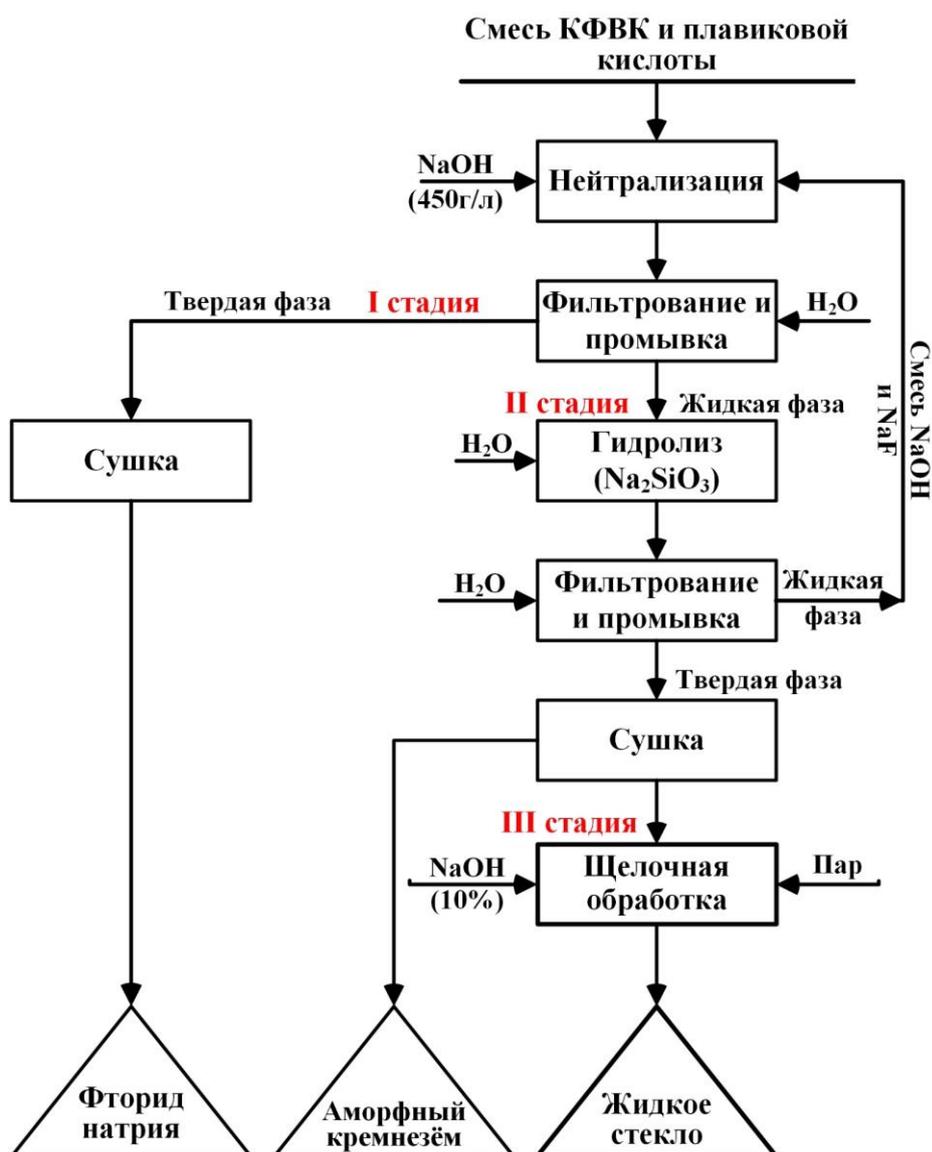


Рисунок 3.3. – Технологическая схема производства фторида натрия, аморфного кремнезёма и жидкого стекла из смеси кислот

Согласно принципиальной технологической схеме, учитывая стехиометрию, к раствору NaOH добавляют смесь КФВК и плавиковой кислоты при интенсивном смешивании, полученную пульпу фильтруют и промывают до нейтральной среды. Твёрдую часть – фторид натрия высушивают и направляют в производство. Метасиликат натрия переходит в жидкую фазу после процесса гидролиза, образующийся аморфный кремнезём фильтруют и промывают до нейтральной среды.

Полученная смесь раствора фторида натрия и NaOH (фильтрат) используется для приготовления нужного раствора NaOH. Твёрдая часть

(кремнегель) либо высушивается и направляется в другие отрасли, либо обрабатывается 10% раствором NaOH при температуре 85-90°C в течение 60 минут для получения жидкого стекла.

Таким образом, технология получения фторида натрия, аморфного кремнезёма и жидкого стекла проста и не затратна, а внедрение её в производство для нейтрализации смеси КФВК и плавиковой кислоты экологически эффективно и экономически выгодно с получением востребованных продуктов.

3.5. Техничко-экономические основы технологии производства фторида натрия и аморфного кремнезема из смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот

Напоминаем, что одним из наиболее распространенных способов обработки смеси кислот является переработка с применением натрийсодержащих солей (сульфатов, карбонатов, гидрокарбонатов, хлоридов и фторидов натрия), в результате чего образуются соли фторида и кремнефторида натрия. Например, получение фторида натрия из смеси кислот происходит в две стадии по следующим реакциям:



На первой стадии при взаимодействии смеси кислот с гидроксидом натрия (реакции 3.7 и 3.8) получают фторид натрия и метасиликат натрия.

На втором этапе после очистки и промывки фторида натрия раствор метасиликата натрия насыщается с последующим гидролизом (реакция 3.7):



Таким образом, данная технология полностью изучена в лабораторных условиях, исходя из чего степень извлечения фторида натрия составляет более 93% и аморфного оксида кремния – более 95%.

Для расчета технико-экономических показателей по полученным результатам и реакциям 3.5-3.7 был рассчитан материальный баланс производства 1 т фторида натрия из смеси кислот с использованием гидроксида

натрия (таблица 3.8).

Таблица 3.8. – Расчет материального баланса производства 1 т фторида натрия из смеси кислот с использованием гидроксида натрия

Исходное сырье	Расход			Наименование продуктов	Приход	
	кг	%	м ³		кг	%
По реакции 3.5 и 3.6						
H ₂ SiF ₆ + HF	1370	21.17	1,0	NaF	1000	19.7
NaOH (450г/л)	3694,7	78.82	2,7	Na ₂ SiO ₃	290	5.7
				H ₂ O _{реакции}	387,7	7.6
				H ₂ O _{избыток из смеси кислот}	835,7	16.5
-	-	-	-	H ₂ O _{избыток из NaOH}	2550	50.4
Сумма	5064,7	99,9	3,7	Сумма	5063,4	99,9
По реакции 3.7						
Na ₂ SiO ₃ (7,1%)	4063,4	85.3	3,88	SiO ₂	142	2.9
H ₂ O	700	14.6	0,7	NaOH (100%)	148	3.1
			4,58	H ₂ O _{общая}	4473,4	93.9
Сумма	4763,4	99.9		Сумма	4763,4	99.9

Данная технология реализуется в Совместном Технопарке ООО «ТАЛКО Кемикал» и ГУ «Научно-исследовательский институт металлургии» ОАО «Таджикская Алюминиевая Компания». Поэтому аппаратурно-технологическая схема данной технологии была разработана на основе существующего оборудования Совместного Технопарка (рис. 3.4.).

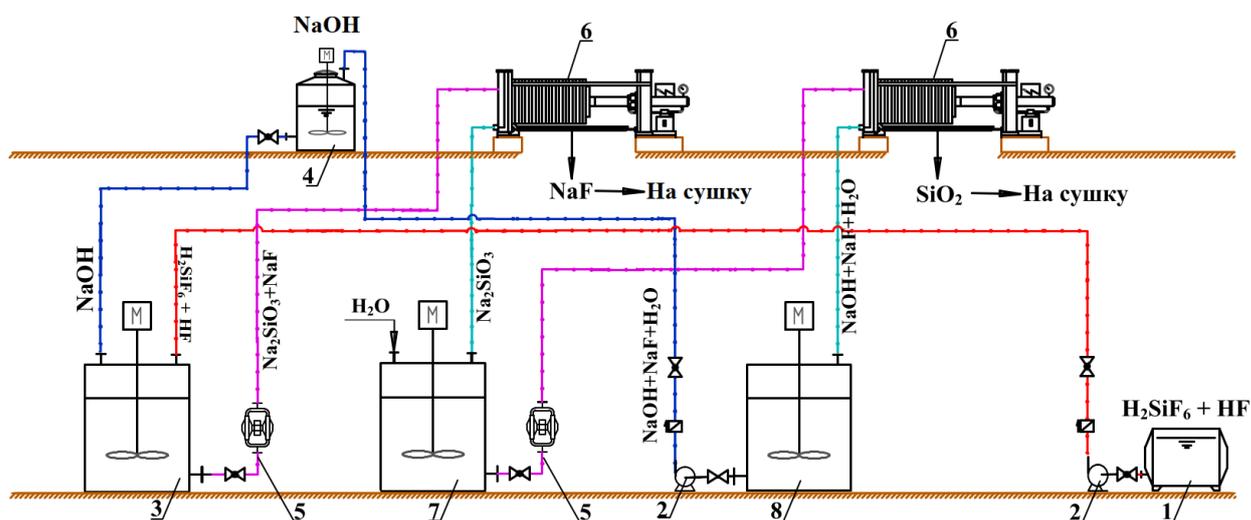


Рисунок 3.4. - Аппаратурно- технологическая схема производства фторида натрия (1 – бак хранения смеси КФВК и HF; 2 – насос для перекачки смеси кислот; 3 – реактор нейтрализации; 4 – бак приготовления NaOH; 5 – насос диафрагменный пневматический; 6 – рамный фильтр-пресс; 7 – реактор гидролиза метасиликата натрия; 8 – бак сбора фильтрата)

Производительность и возможности аппаратов технологической линии по производству фторида натрия следующие:

- Центробежный насос перекачки воды для приготовления раствора гидроксида натрия (450 г/л): производительность – 30 м³/ч, мощность – 7,5 кВт/ч;
- Центробежный насос для перекачки смеси кислот: производительность – 30 м³/ч, мощность – 7,5 кВт/ч;
- Двигатель смесителя емкости для приготовления раствора гидроксида натрия: мощность – 7,5 кВт/ч;
- Двигатель смесителя реактора для нейтрализации смеси кислот: мощность – 7,5 кВт/ч.
- Диафрагменный пневмонасос для перекачки пульпы фторида натрия: производительность – 30 м³/ч, мощность – 7,5 кВт/ч;
- Рамный фильтр-пресс для фильтрации фторида натрия: производительность – 30 м³/ч, мощность – 2,2к Вт/ч;

- Двигатель смесителя реактора для гидролиза раствора метасиликата натрия: мощность – 7,5 кВт/ч;
- Диафрагменный пневмонасос для перекачки пульпы аморфного кремнезёма: 30 м³/ч, мощность – 7,5 кВт/ч;
- Рамный фильтр-пресс для фильтрации аморфного кремнезёма: производительность – 30 м³/ч, мощность – 2,2 кВт/ч
- Туннельная конвейерная печь (в ОАО «ТАЛКО»): расход газа – 45 м³/ч, производительность – 10 т/ч;
- Конвейер печи: мощность – 4 кВт/ч;
- Двигатели дымососов: мощность – 49,5 кВт/ч (9 штук*5,5=49,5 кВт/ч);
- Двигатель дутьевого вентилятора: мощность – 33 кВт/ч (первый 15 + второй 18 = 33 кВт/ч);

Рассчитываем мощность Совместного Технопарка и время, необходимое для производства фторида натрия. Для получения 1 т фторида натрия и 142 кг аморфного кремнезёма требуется 1370 кг смеси кислот (1 м³), 1144,7 кг гидроксида натрия (100%), 2550 кг воды для приготовления раствора гидроксида натрия или 3694,7 кг (2,7 м³) гидроксида натрия с концентрацией 450 г/л. Концентрация смеси кислот зависит от циркуляции и в среднем составляет 33% КФСФ и 21% плавиковой кислоты.

Исходя из этого, в зависимости от объема реактора можно одновременно производить 3 тонны фторида натрия ($3,7\text{ м}^3 \cdot 3/1 = 11,1 \text{ м}^3$ или около 11 м³).

Соответственно, для производства 3 т фторида натрия и 426 кг (142*3/1 = 426 кг) аморфного кремнезёма необходимо 4110 кг (1370*3/1 = 4110 кг) или 3 м³ (1м³*3т/1 = 3 м³) смеси кислот (КФСФ 33%), 3424,1 кг (1144,7*3/1 = 3434,1 кг) гидроксида натрия (100%), 7650 кг (2550 кг*3 т = 7650 кг) или 7,65 м³ воды для приготовления раствора гидроксида натрия или 11084,1 кг (8,1 м³) гидроксида натрия с концентрацией 450 г/л и 13,5 м³ ($3 \cdot 45/10 = 13,5 \text{ м}^3$) природного газа.

Стоимость 1 т смеси кислот (КФСФ 33%) – 285 сомони, 1 т гидроксида натрия – 6000 сомони, 1 м³ воды – 3 сомони, 1000 м³ природного газа до ОАО «ТАЛКО» – 1650 сомони.

Для производства 3 т фторида натрия требуется около 4 часов (всего + 15 минут на перекачку воды в бак приготовления раствора, + 15 минут на введение гидроксида натрия в бак приготовления раствора, + 45 минут на растворение гранул гидроксида натрия, + 15 минут на перекачку раствора гидроксида натрия в реактор, + 15 минут на перекачку смеси кислот в реактор содержащий раствор гидроксида натрия, + 15 минут на процесс нейтрализации, + 22 минуты на перекачку пульпы фторида натрия и её фильтрации, + 60 минут на гидролиз раствора метасиликата натрия, + 22 минуты на перекачку пульпы аморфного оксида кремния и фильтрацию = 224 минуты или 3,73 часа \approx 4,0 часа).

Затраты материалов для производства 3 тонн фторида натрия представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9. – Затраты материалов для производства 3 т фторида натрия

Наименование затрат	Ед. изм.	Расходы	Цена, сомони
Смесь кислот (КФВК 33%)	т	4,110	1171,3
Гидроксид натрия	т	3,434	20 604
Вода	м ³	7,650	23,0
Природный газ	м ³	13,5	22,2
Сумма	-	-	21 820,5

Таким образом, общая стоимость сырья и материалов для производства 3 т фторида натрия и 426 кг аморфного оксида кремния за 4 рабочих часа составляет 21 820,5 сомони.

Рассчитаем затраты электроэнергии на производство 3 т фторида натрия:

Если перекачка 30 м³ воды с помощью центробежного насоса равна 7,5 кВт/ч, то мощность центробежного насоса по перекачке 7650 м³ воды равна 1,91 кВт/ч ($7650 \cdot 7,5 / 30 = 1,91$ кВт/ч). Мощность двигателя резервуара для приготовления раствора гидроксида натрия составляет 7,5 кВт/ч. Также, если перекачка 30 м³ смеси кислот с помощью центробежного насоса составляет 7,5

кВт/ч, то производительность центробежного насоса по перекачке 3 м^3 ($1 \text{ м}^3 \cdot 3 = 3 \text{ м}^3$) смеси кислот составляет $0,75 \text{ кВт/ч}$ ($3 \cdot 7,5/30 = 0,75 \text{ кВт/ч}$). Двигатель смеситель реактора нейтрализации смеси кислот потребляет $7,5 \text{ кВт}$ за 1 час и $3,75 \text{ кВт}$ за 30 минут ($7,5 \cdot 30/60 = 3,75 \text{ кВт/ч}$). При этом, если перекачка 30 м^3 суспензии с помощью пневмодиафрагменного насоса составляет $7,5 \text{ кВт/ч}$, то производительность насоса по перекачке 11 м^3 суспензии фторида натрия составляет $2,75 \text{ кВт/ч}$ ($11 \cdot 7,5/30 = 2,75 \text{ кВт/ч}$). Если мощность рамного фильтр-пресса по фильтрации 30 м^3 пульпы составляет $2,2 \text{ кВт/ч}$, то фильтрация 11 м^3 пульпы аморфного оксида кремния составляет $0,80 \text{ кВт/ч}$ ($11 \cdot 2,2/30 = 0,80 \text{ кВт/ч}$). Всего расход электроэнергии в процессе нейтрализации и фильтрации фторида натрия составляет $17,46 \text{ кВт/ч}$ ($1,91 + 7,5 + 0,75 + 3,75 + 2,75 + 0,8 = 17,46 \text{ кВт/ч}$) соответственно.

Если для сушки 10 т/ч продукции мощность двигателя конвейера печи составляет 4 кВт/ч , то для сушки 3 т фторида натрия составляет $1,2 \text{ кВт/ч}$ ($3 \cdot 4/10 = 1,2 \text{ кВт/ч}$). При этом если для сушки 10 т/ч продуктов мощность двигателя дымососов составляет $49,5 \text{ кВт/ч}$, то для сушки 3 т продуктов – $14,85 \text{ кВт/ч}$ ($3 \cdot 49,5/10 = 14,85 \text{ кВт/ч}$). При этом, если для сушки 10 т/ч продуктов мощность двигателя дутьевого вентилятора составляет 33 кВт/ч , то для сушки 3 т продуктов $9,9 \text{ кВт/ч}$ ($3 \cdot 33/10 = 9,9 \text{ кВт/ч}$) соответственно. В целом затраты электроэнергии в процессе сушки продукта составляют $25,95 \text{ кВт/ч}$ ($1,2 + 14,85 + 9,9 = 25,95 \text{ кВт/ч}$).

После отделения фторида натрия раствор метасиликата натрия переносят в реактор для гидролиза. Мощность смесительного двигателя реактора гидролиза раствора метасиликата натрия составляет $7,5 \text{ кВт/ч}$. Если мощность диафрагменного пневмонасоса по перекачке 30 м^3 пульпы составляет $7,5 \text{ кВт/ч}$, то его мощность по перекачке 14 м^3 пульпы фторида натрия составляет $3,5 \text{ кВт/ч}$ ($7,5 \cdot 14/30 = 3,5 \text{ кВт/ч}$). При этом, если производительность рамного фильтр-пресса на фильтрование 30 м^3 пульпы составляет $2,2 \text{ кВт/ч}$, то фильтрование 14 м^3 пульпы аморфного оксида кремния составляет $1,02 \text{ кВт/ч}$ ($2,2 \cdot 14/30 = 1,02 \text{ кВт/ч}$). Всего расход электроэнергии в процессе гидролиза и фильтрования

фторида натрия составляет 12,02 кВт/ч ($7,5+3,5+1,02 = 12,02$ кВт/ч).

Также, если для сушки 10 т/ч продукции мощность двигателя конвейера печи составляет 4 кВт/ч, то для сушки 0,426 т аморфного оксида кремния составляет 0,17 кВт/ч ($0,426*4/10 = 0,92$ кВт/ч). При этом, если для сушки 10 т/ч продуктов мощность двигателя дымососов составляет 49,5 кВт/ч, то для сушки 0,426 т продуктов – 2,1 кВт/ч ($0,426*49,5/10 = 2,1$ кВт/ч). При этом, если для сушки 10 т/ч продукта мощность двигателя дутьевого вентилятора составляет 33 кВт/ч, то для сушки 0,426 т продукта – 1,4 кВт/ч ($0,426*33/10 = 1,4$ кВт/ч). В целом затраты электроэнергии в процессе сушки продукта составляют 3,67 кВт/ч ($0,17+2,1+1,4 = 3,67$ кВт/ч).

Стоимость 1 кВт/ч электроэнергии равна 0,55 сомони. Расчет текущей потребляемой мощности представлен в таблице 3.10.

Таблица 3.10. – Затраты электроэнергии на производство 3 т фторида натрия

Наименование оборудования	Расходы, кВт/ч	Цена, сомони
Центробежный насос в целом (2 шт.)	2,66	1,46
Двигатель смесителя в целом (3 шт.)	18,5	10,2
Диафрагменный пневмонасос в целом (2 шт.)	6,25	3,43
Рамный фильтр-пресс в целом (2 шт.)	1,82	1,0
Оборудование сушильной печи в целом (3 шт. по 2 раза)	29,62	16,3
Сумма	58,85	32,4

По оценкам, общие затраты электроэнергии на производство 3 т фторида натрия и 426 кг аморфного оксида кремния за 4 рабочих часа составляют 58,85 кВт/ч – 32,4 сомони.

Подсчитаем мощность Совместного Технопарка по производству фторида натрия и аморфного оксида кремния в год:

Согласно приведенным расчетам, если за 4 часа производят 3 т фторида натрия и 426 кг (0,426 т) аморфного оксида кремния, то за одни сутки получается 18 т ($3*24/4 = 18$ т) фторида натрия и 2,55 т ($0,426*24/4 = 2,55$ т) аморфного оксида кремния. **Таким образом:**

- **в месяц:** 540 т ($18*30/1 = 540$ т) фторида натрия и 76,5 т ($2,55*30/1 = 76,5$ т) аморфного оксида кремния;
- **в год:** 6 480 т ($540*12/1 = 6 480$ т) фторида натрия и 918 т ($76,5*12/1 = 918$ т) аморфного оксида кремния.

После определения годовой мощности Совместного Технопарка рассчитываем заработную плату и другие виды расходов:

Согласно проекту, 9 сотрудников смогут работать в три смены. Ежемесячная заработная плата работников установлена в размере 4000 сомони. Если ежемесячная зарплата 1 работника составляет 4000 сомони, то зарплата 9 сотрудников составляет 36 000 сомони в месяц ($9*4000=36 000$ сомони), а в год – 432 000 сомони ($36 000*12 = 432 000$ сомони) соответственно. Если годовая мощность предприятия составляет 6 480 т фторида натрия, то зарплата работников за 1 тонну продукции составляет 66,7 сомони ($432 000/6 480 = 66,7$ сомони). Расходы на социальное страхование от заработной платы сотрудников составляют 25%, соответственно 16,7 сомони ($25*66,7/100 = 16,7$ сомони), накладные расходы 5% – 3,33 сомони ($5*66,7/100 = 3,33$ сомони), расходы на амортизацию 0,08% от стоимости предприятия – 24,7 сомони ($2 000 000*0,08/6 480 = 24,7$ сомони) и прочие расходы составляют 5% – 3,33 сомони ($5*66,7/100 = 3,33$ сомони).

После расчета затрат была рассчитана себестоимость 1 т фторида натрия, результаты представлены в таблице 3.11.

Таким образом, расчеты показывают, что себестоимость фторида натрия, полученного из смеси кислот, более чем в 2 раза ниже стоимости импортного фторида натрия. Стоит отметить, что по этой технологии в качестве побочного продукта образуется аморфный оксид кремния, стоимость которого на мировом рынке составляет около 5500 сомони (500 долларов США).

Таблица 3.11. – Техничко-экономические расчеты на производство 1 т фторида натрия

№	Наименование затрат	Ед. измер.	Расходы на 1 тонну продукции	Цена 1 т продукции	
				сомони	доллар
I. Затраты на сырье					
1	Смесь кислот	т	1,370	390,4	35.5
2	Гидроксид натрия	т	1,144	6864	624
II. Затраты на воду, электроэнергию и газ					
3	Вода	м ³	2,550	7,65	0.69
4	Природный газ	м ³	4,5	7,42	0,67
5	Электрoэнергия	кВт	Общ. 17,2	9,5	0,86
III. Затраты на оплату труда					
6	Зарплата	-	-	66,7	6,06
7	Налог на социальное обеспечение	-	25%	16,7	1.51
8	Накладные расходы	-	5%	3,33	0,30
9	Расходы на амортизацию	-	0,08%	24,7	2,24
10	Другие расходы	-	5%	3,33	0,30
11	Себестоимость продукта	т	-	7393,7	672,1
12	Цена на мировом рынке	т	-	15 000	1363,6
13	Рентабельность на 1 т продукции	т	-	7606,3	691,4
IV. Побочный продукт					
<p><i>При производстве 1 т фторида натрия в виде побочного продукта образуется 0,142 т аморфного кремнезёма, стоимость которого на мировом рынке составляет 5500 сомони (5500*0,142 = 781 сомони).</i></p>					

Экономическая эффективность Совместного Технопарка по производству фторида натрия и аморфного оксида кремния в год представлена в таблице 3.12.

Таблица 3.12. – Техничко-экономические показатели при внедрении указанной технологии

Продукты	Ед. изм.	Количество планируемой к производству продукции, т/г	Себестоимость продукции, сомони		Себестоимость продуктов на мировом рынке, сомони		Экономическая эффективность, сомони (доллар)
			За ед.	Общ.	За ед.	За ед.	
Технология производства фторида натрия и аморфного оксида кремния							
Фторид натрия	т/г	6 480	7393,7	47 911 176	15 000	97 200 000	54 337 824 (4 939 802)
Аморфный кремнезём	т/г	918	Побочный продукт	Побочный продукт	5500	5 049 000	

Как видно из таблицы 3.12, с использованием существующего оборудования Совместного Технопарка ООО «ТАЛКО Кемикал» и ГУ «НИИМ» ОАО «ТАЛКО» можно производить более 6 тыс. т/г фторида натрия и 900 т/г аморфного оксида кремния, годовая экономическая эффективность этой технологии составляет более 54 млн. сомони (4 млн. долларов США) соответственно.

Как было упомянуто ранее, согласно проекту при максимальном функционировании предприятия «ТАЛКО Кемикал» образуется более 4 тыс. т смеси кислот (КГСФ - 25%) в год. Таким образом, при внедрении данной технологии в производство Совместный Технопарк имеет возможность переработать более 8 000 т смеси кислот. В этом случае исключается опасность воздействия смеси кислот на окружающую среду.

Фторид натрия применяется как компонент флюсов для очистки и покрытия расплавленных металлов, как лекарственное средство в фармацевтической промышленности, как реагент при синтезе фреонов, в

производстве стекла, эмалей, керамики, жаропрочных материалов, в производстве кислотоупорных цементов, а также в процессе производства алюминия электролизом для корректировки криолитового отношения.

Таким образом, технология производства фторида натрия и аморфного оксида кремния проста и незатратна, внедрение ее в производство дает возможность создать новые рабочие места, а нейтрализация смеси КФВК и плавиковой кислоты экологически эффективна и экономически выгодна.

3.6. Разложение мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад» и гидроксида алюминия смесью КФВК и плавиковой кислот

На современном этапе для налаживания технологии использования низкосортного глинозёмсодержащего сырья с применением фтористых соединений требуется проведение углублённого изучения и определения оптимальных параметров. Для производства фтористых солей необходим гидроксид алюминия, который завозится из-за границы и увеличивает себестоимость продукции. Во исполнение четвертой национальной цели – ускоренная индустриализация страны, для сокращения ввоза компонентов, не производимых в Республике Таджикистан, таких как гидроксид алюминия и увеличения номенклатуры отечественной продукции, глубокая переработка бедных глинозёмсодержащих руд смесью КФВК и плавиковой кислот для выработки необходимых фтористых солей очень важна. Таким образом, в лабораторных условиях с использованием смеси H_2SiF_6 и HF был изучен процесс разложения мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад» с целью получения фторида алюминия, аморфного кремнезёма, а также криолита.

Прежде всего был изучен химический состав мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад», результаты которого представлены в таблице 3.13.

Рентгенофазовым анализом был определен минералогический состав мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад» (рис. 3.5).

Таблица 3.13. – Химический состав мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад»

Содержание компонентов, масс.%						
Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	П.П.П.
20,5	58,1	8,4	4,6	1,1	1,5	5,5

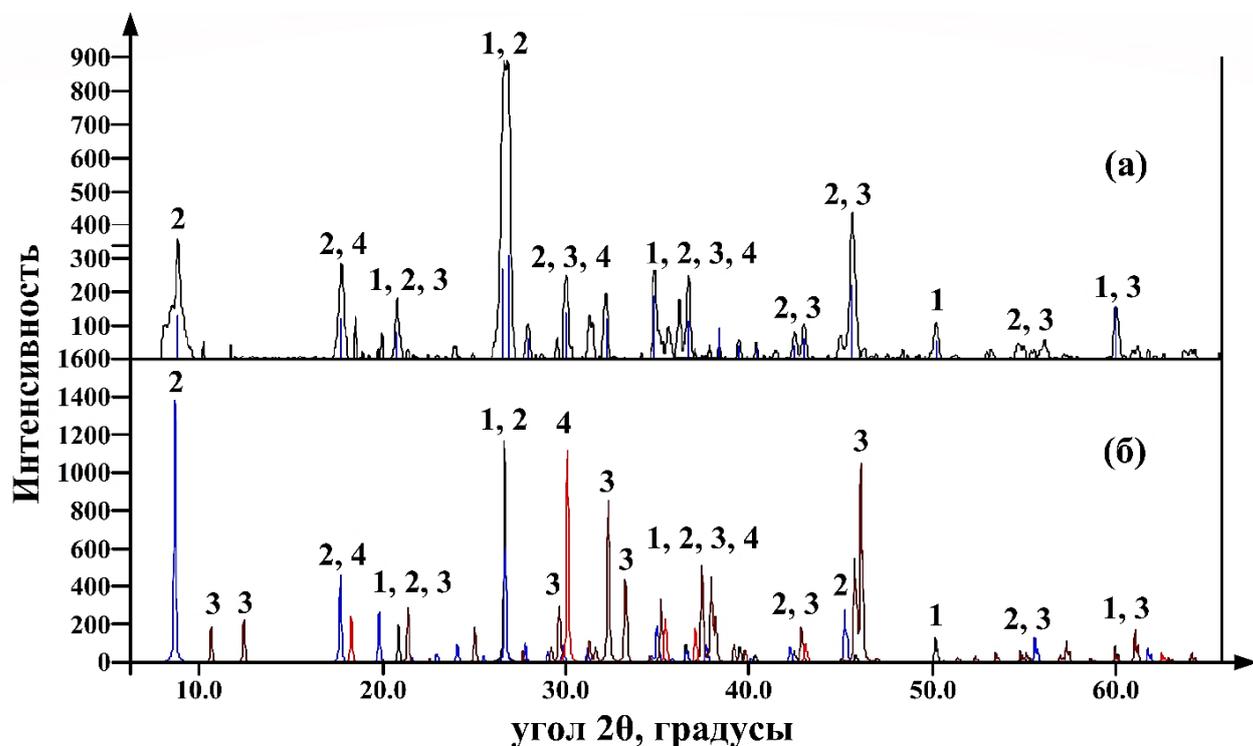
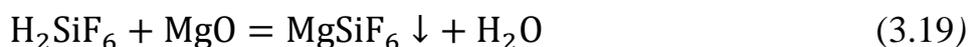
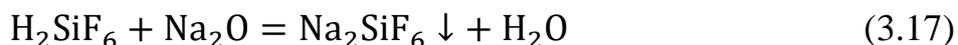
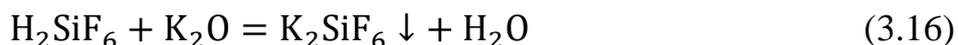
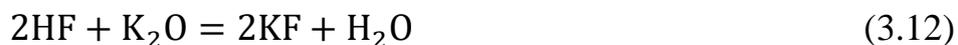
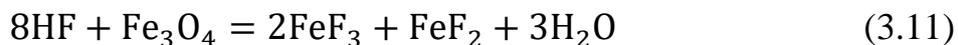


Рисунок 3.5. – Рентгенограмма мусковит-ставролитовых сланцев (а) и стандартных образцов (б), где: 1-кварц (SiO₂), 2-мусковит (KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂), 3-ставролит (Al₄Fe[Si₂O₁₀](OH)₂), 4-магнетит (Fe₃O₄)

РФА мусковит-ставролитовых сланцев (рис. 3.5а) показал наличие линий, характеризующих минералы кварц (номер по картотеке PDF 46-1045), мусковит (номер по картотеке PDF 46-1311), ставролит (номер по картотеке PDF 41-1484) и магнетит (номер по картотеке PDF 89-950), которые соответствуют рентгенограммам стандартного эталона (рис. 3.5б).

При разложении мусковит-ставролитовых сланцев с плавиковой кислотой, содержащейся в КФВК, по первой стадии протекают следующие химические

реакции (реакции 3.8-3.19).



Согласно результатам лабораторных исследований скорость процесса разложения мусковит-ставролитовых сланцев, как правило, зависит от концентрации HF. Таким образом, экспериментально показано, что увеличение концентрации плавиковой кислоты более 10% не приводит к увеличению выхода фторида алюминия. Следует отметить, что оптимальные параметры разложения мусковит-ставролитовых сланцев с плавиковой кислотой состава КФВК следующие: температура 85°C, концентрация плавиковой кислоты менее 10%, продолжительность процесса 30 минут. Таким образом, степень разложения оксид алюминия из состава мусковит-ставролитовых сланцев составляет более 70 %.

После завершения процесса разложения по первой стадии, полученная пульпа была отфильтрована для разделения твердой части от жидкой и промыта водой до нейтральной среды. Твердый остаток после фильтрации подвергли химическому анализу и установили, что он состоит из 83,2% SiO₂, 4,5% Al₂O₃, 3,4% Fe₂O₃ и 8,4% других соединений.

Для подтверждения химических анализов и протекания вышеуказанных реакций твердая часть была подвергнута рентгенофазовому анализу, результаты

которого представлены на рисунке 3.6. и таблица 3.14.

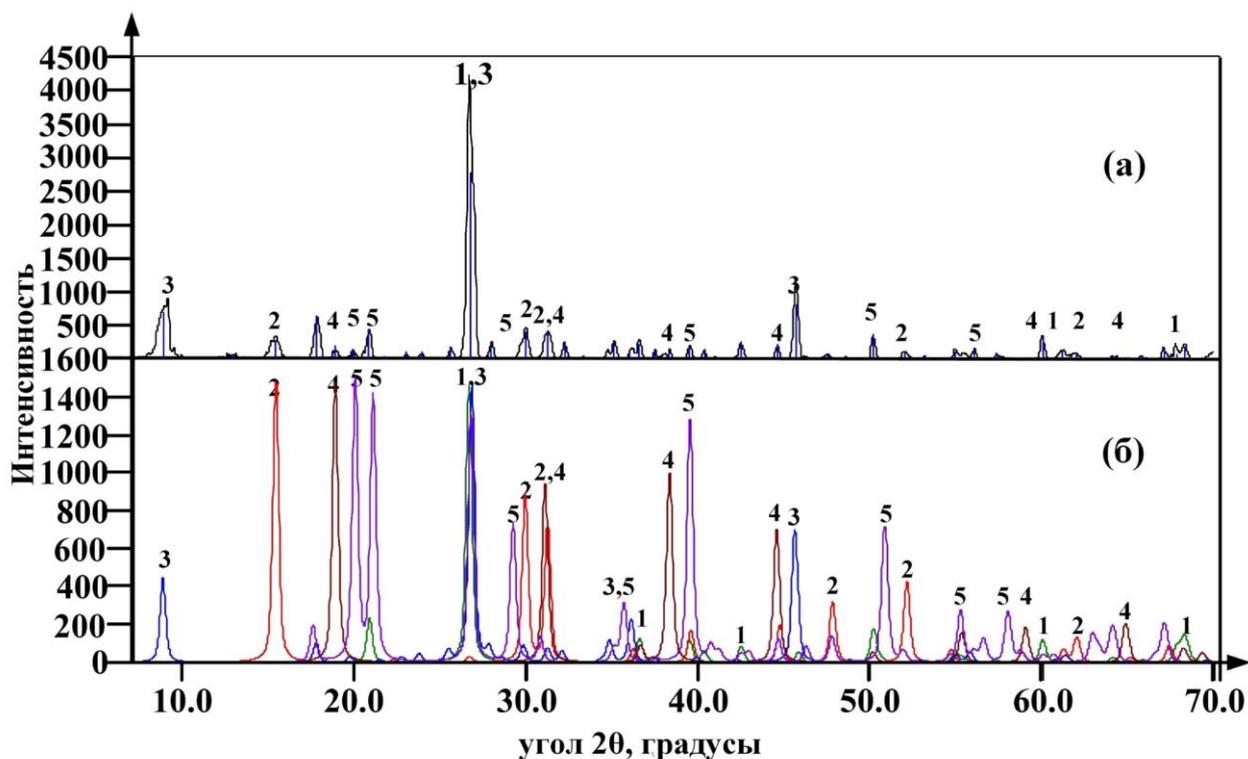


Рисунок 3.6. – Рентгенограмма твёрдой части после кислотного разложения мусковит-ставролитовых сланцев (а), и стандартных образцов (б): 1-кварц (SiO₂), 2- ралсонит (NaMgAl(F,OH)₆·H₂O), 3-мусковит (H₂KAl₃(SiO₄)₃), 4-хиратит (K₂SiF₆) 5- малладрит (Na₂SiF₆)

РФА твёрдой части после кислотного разложения мусковит-ставролитовых сланцев (рис. 3.6а, табл. 3.14) показал наличие линий, характеризующих минералы, такие как: кварц (номер по картотеке PDF 46-1045), ралсонит (номер по картотеке PDF 45-1331), мусковит (номер по картотеке PDF 1-1098), хиратит (номер по картотеке PDF 7-217) и малладрит (номер по картотеке PDF 33-1280), которые соответствуют рентгенограммам стандартного эталона (рис. 3.6б), подтверждает разложение мусковит-ставролитовых сланцев и протеканию вышеуказанных реакций.

По второму этапу оставшийся раствор КФВК, который также содержит раствор фторида алюминия, был обработан гидроксидом алюминия и получен раствор фторида алюминия и аморфного оксида кремния (реакция 3.20).



Таблица 3.14. – Показатели РФА исследуемого образца (А - кварц, В - ралсонит, С- мусковит, D - хиратит, Е - малладрит)

2-Тета	D-Расстояние	Интенсивность	Ширина	Точность	Соответствие
8.950	9.8721	705	0.392	100%	С
12.960	6.8252	62	0.333	95.4%	
15.409	5.7457	286	0.365	100%	В
17.826	4.9715	655	0.320	100%	С
18.885	4.6952	206	0.325	100%	D
19.867	4.4653	151	0.300	100%	С
20.828	4.2614	452	0.306	100%	А
21.688	4.0942	55	0.346	99.8%	С
22.970	3.8685	89	0.292	100%	С
23.871	3.7246	111	0.300	100%	С
25.584	3.4790	180	0.400	100%	С
26.744	3.3306	2791	0.295	100%	ACE
27.957	3.1888	199	0.402	100%	С
29.910	2.9849	419	0.334	100%	BC
31.233	2.8614	439	0.350	100%	BC
32.224	2.7757	267	0.302	100%	
33.309	2.6876	64	0.317	100%	
35.046	2.5583	227	0.355	100%	EC
35.966	2.4950	93	0.252	100%	С
36.547	2.4566	231	0.312	100%	AD
37.464	2.3985	129	0.303	100%	CE
38.245	2.3514	105	0.331	100%	D
39.494	2.2798	213	0.313	100%	ABE
40.335	2.2342	156	0.284	100%	А
41.168	2.1909	27	0.403	95.9%	Е
42.478	2.1263	230	0.310	100%	AC

Продолжение таблицы 3.14.

44.559	2.0318	239	0.317	100%	BDE
45.663	1.9851	823	0.278	100%	C
47.477	1.9134	81	0.317	100%	B
48.637	1.8705	35	0.303	99.4%	
50.161	1.8172	370	0.299	100%	AD
52.005	1.7570	115	0.324	100%	B
53.155	1.7217	44	0.285	100%	
54.941	1.6698	115	0.322	100%	AC
56.058	1.6392	130	0.291	100%	C
57.404	1.6039	76	0.353	100%	A
58.835	1.5683	25	0.539	94.5%	B
59.995	1.5407	350	0.303	100%	AE
61.131	1.5147	122	0.329	100%	B
61.930	1.4971	81	0.305	100%	BC
64.126	1.4510	48	0.302	100%	AE
64.893	1.4357	33	0.266	98.8%	BD
65.779	1.4185	72	0.334	100%	A
67.047	1.3947	154	0.290	100%	BE
67.766	1.3817	91	0.252	100%	A
68.312	1.3720	187	0.299	100%	A

Изучено взаимодействие гидроксида алюминия и КФВК с целью получения раствора фторида алюминия и аморфного оксида кремния в зависимости от различных влияющих факторов, результаты которого представлены в таблице 3.15.

По результатам экспериментов, приведённых в таблице 3.15, наблюдается что при росте температуры до 85 °С скорость реакции остаточной H_2SiF_6 $\text{Al}(\text{OH})_3$ растёт, дальнейший увеличение температуры и времени реакции негативно влияет на выход и чистоту аморфного SiO_2 .

Таблица 3.15. – Условия нейтрализации остаточной КФВК с гидроксидом алюминия

Условия обработки		Выход SiO ₂ , %	Al(OH) ₃ (остаточный)	AlF ₃ (в виде примеси)
t °C	τ, мин.			
25	15	1,1	92,8	-
35	15	5,6	88,8	-
45	15	17,3	76,8	-
55	15	38,2	56,1	-
65	15	72,4	21,9	-
75	15	85,6	8,8	-
85	15	94,5	0,1	-
95	15	91,2	-	3,3
85	5	82,8	11,6	-
85	10	93,8	0,6	-
85	20	93,1	-	1,4
85	25	91,8	-	2,7
85	30	90,8	-	3,6

Таким образом, согласно результатам лабораторных исследований, оптимальные условия получения чистого SiO₂ при нейтрализации остаточной КФВК с гидроксидом алюминия следующие: температура – 85°C, продолжительность процесса – 15 минут. В таких условиях степень извлечения аморфного оксида кремния составляет более 94%.

С целью определения чистоты продукта аморфный оксид кремния подвергли химическому анализу и установили, что он состоит из 96,54% SiO₂ и 0,12% Al₂O₃. Потери при его прокаливании составляют 3,12%.

Таким образом, после фильтрации аморфного кремнезёма в жидкой части остается смесь растворенных AlF₃ (реакции 3.8 и 3.20), FeF₃ и FeF₂ (реакция 3.11).

С целью получения фторида алюминия был изучен процесс кристаллизации смеси растворов фторидов алюминия и железа, результаты исследований приведены в таблице 3.16.

Таблица 3.16. – Результаты исследования процесса кристаллизации раствора фторида алюминия

Условия кристаллизации			Выход AlF_3 , %
t, °C	τ , мин.	Дозировка затравки (AlF_3), %	
50	60	20	5,2
60	60	20	9,6
70	60	20	18,5
80	60	20	28,6
90	60	20	45,8
90	120	20	61,2
90	180	20	64,4
90	240	20	82,6
90	180	30	71,6
90	180	40	76,4
90	180	50	81,2
90	180	60	81,5

Из таблицы 3.16 видно, что при повышении температуры от 50 до 90 °C, продолжительности процесса от 60 до 180 мин и дозировки затравки (порошка AlF_3) от 20 до 60% степень кристаллизации раствора фторида алюминия увеличивается, а его выход составляет более 81% по обеим ступеням исследований. Следует отметить, что фториды железа являются растворимыми, и после фильтрации и промывки кристаллов фторида алюминия переходят в раствор.

После кристаллизации раствора кристаллический фторид алюминия

подвергли химическому анализу и установили, что он состоит из 97,63 % AlF_3 и 0,23 % Al_2O_3 , а его потери при прокаливании составляют 1,41%. Данный продукт соответствует требованиям ГОСТ 19181-78 алюминий фтористый технический.

Для подтверждения химического анализа и протекания реакций 3.8 и 3.20 был проведен РФА прокаленного при 500 °С образца, результаты которого представлены на рисунке 3.7 и в таблица 3.17.

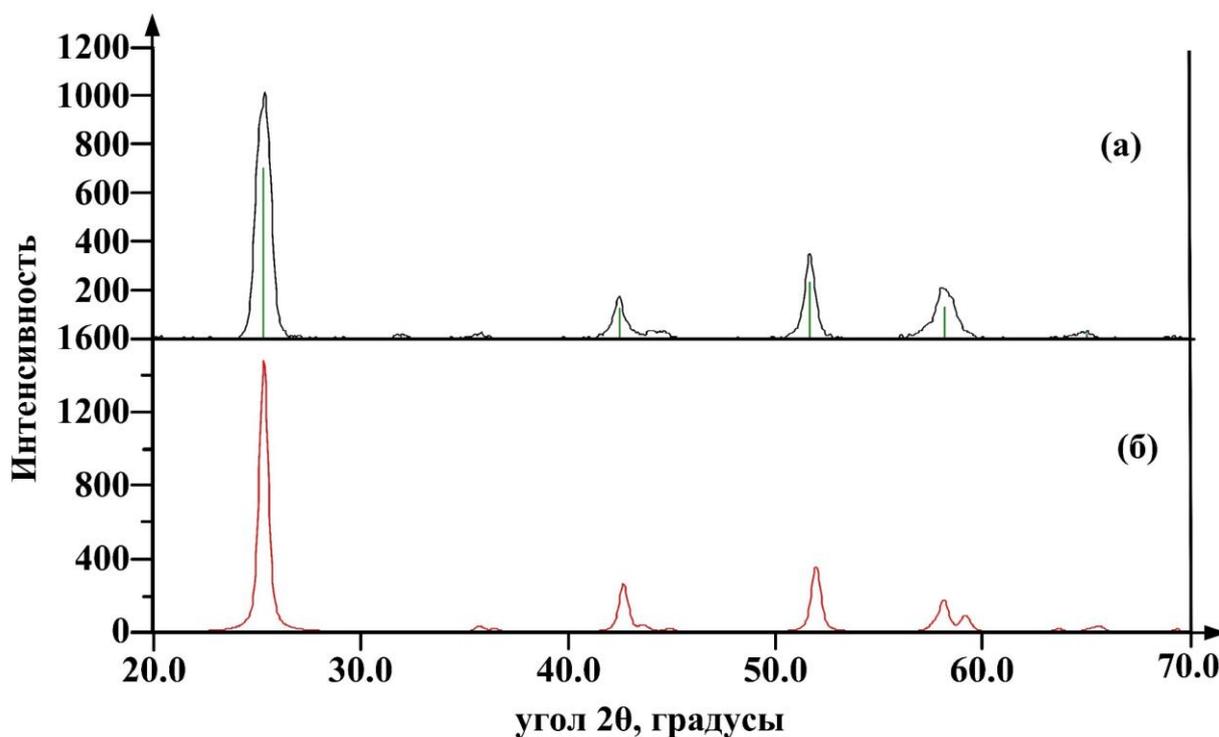


Рисунок 3.7. – Рентгенограмма кристаллического фторида алюминия (а) и стандартного эталона фторида алюминия (б)

Таблица 3.17. – Показатели РФА исследуемого образца (А - фторид алюминия)

2-Тета	D-Расстояние	Интенсивность	Ширина	Точность	Соответствие
25.304	3.5168	673	0.517	100%	А
42.456	2.1274	118	0.540	100%	А
51.663	1.7678	206	0.493	100%	А
58.210	1.5836	159	0.611	100%	А

Как видно из рисунка 3.7 и таблиц 3.17 РФА фторида алюминия (рис. 3.6а) показал наличие линий, характеризующих синтетический фторид алюминия (номер по картотеке PDF 80-1007), которые соответствуют рентгенограммам стандартного эталона (рис. 3.7б).

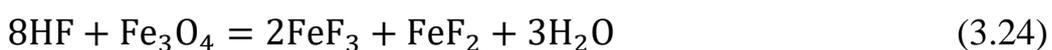
Таким образом, данная технология позволяет переработать плавиковую кислоту из состава смеси кислот с мусковит-ставролитовыми сланцами месторождения «Курговад», а также снизить определенное количество использования импортного гидроксида алюминия в технологии производства фторида алюминия. Данная технология экономически и экологически выгодна за счет использования смеси КФВК и местных глиноземсодержащих минералов.

3.7. Кинетика разложения мусковит-ставролитовых сланцев и гидроксида алюминия смесью КФВК и плавиковой кислот

В технологических процессах производства криолита и фтористого алюминия используется импортный гидроксид алюминия, который значительно увеличивает себестоимость производимых продуктов. Исходя из этого для подъема эффективности производства фтористых солей целесообразно использовать местное минеральное сырьё, переработка которого позволит частично заменить импортный гидроксид алюминия.

Современным методом утилизации смеси КФВК и плавиковой кислот является нейтрализация с применением гидроксида натрия и/или Na_2CO_3 , в результате чего образуются Na_2SiF_6 и NaF . Аналогично имеется возможность получать NaF и аморфный SiO_2 , что приносит весомый эффект с точки зрения экономики и экологии. Также возможна обработка смеси КФВК и HF гидроксидом алюминия или глиноземсодержащими рудами.

Поэтому были проведены исследования по разработке технологии переработки смеси H_2SiF_6 и HF с применением сланцев Курговадского месторождения с целью получения AlF_3 и аморфного SiO_2 . При обработке сланцев Курговадского месторождения с HF из состава смеси возможно протекание следующих химических реакций.



Исходя из приведенных реакций, процесс разложения мусковит-ставролитовых сланцев проводили смесью КФВК и плавиковой кислоты при температуре 85°C, продолжительности 30 минут, при концентрации плавиковой кислоты 5-8%. Установлено, что при этом степень разложения глинозёма достигает более 70%. Важно отметить, что примерно 15-20% оксида кремния (минерала кварца) разлагается плавиковой кислотой по реакциям 3.22 и 3.23 и вновь образуется H_2SiF_6 .

После протекания вышеуказанных реакций пульпа была отфильтрована для отделения твердой фазы от жидкой и промыта водой до нейтральной среды. По второй стадии оставшаяся КФВК была обработана гидроксидом алюминия при температуре 90°C в течение 15 мин, с получением раствора фторида алюминия и твердого чистого аморфного кремнезёма (реакция 3.25).



Также был изучен процесс кристаллизации образовавшегося согласно реакции 3.21 и 3.25 раствора AlF_3 с применением затравки (порошкообразного фторида алюминия).

В этом разделе изучена кинетика разложения мусковит-ставролитовых сланцев Курговладского месторождения фтористым водородом из состава смеси кислот, нейтрализации H_2SiF_6 с $\text{Al}(\text{OH})_3$ а также кристаллизации образовавшегося на обеих стадиях раствора AlF_3 .

Сначала приведем кинетику протекания разложения мусковит-ставролитовых сланцев с HF из состава смеси и $\text{Al}(\text{OH})_3$ с оставшейся КФВК с целью получения фторида алюминия в области температур от 30 до 90°C и времени разложения от 5 до 30 мин.

Согласно полученным результатам, отображенных на рисунках 3.8 и 3.9, можно определить, что выход AlF_3 постепенно повышается при повышении температуры и длительности контакта реагентов.

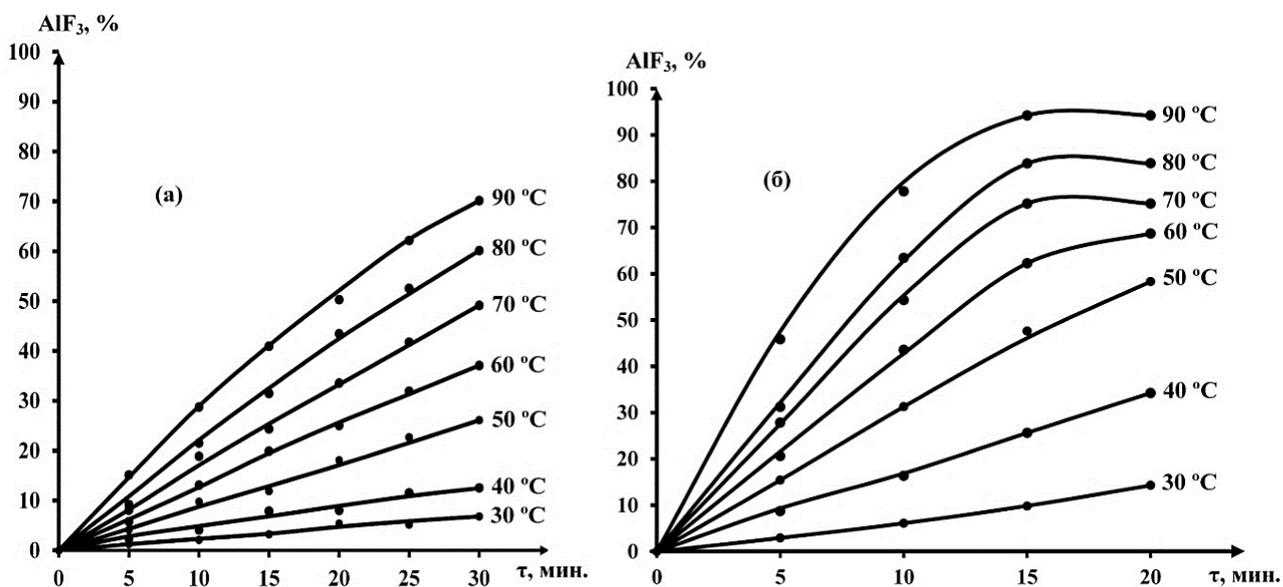


Рисунок 3.8. – Зависимость выход AlF_3 от температур и время: (а) – при разложении сланцев с HF ; (б) – при нейтрализации H_2SiF_6 с $\text{Al}(\text{OH})_3$

Согласно рисунку 3.8а видно, что графики в интервале до 80°C длительности до 30 мин. линейны, но при 90°C наблюдается искривление. По рисунку 3.8б видно, что в интервале от 60 до 90°C и длительности до 15 мин возникает искривление графиков. Так как графики линейны то их можно выразить уравнением первого порядка:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(1 - \alpha), \quad (3.1)$$

В результате математического преобразования уравнение первого порядка (3.7) можно представить так:

$$\lg \frac{1}{(1-\alpha)} = \frac{k\tau}{2,303}. \quad (3.2)$$

На рисунках 3.9 и 3.10 приведены результаты процесса разложения мусковит-ставролитовых сланцев плавиковой кислотой и гидроксида алюминия КФВК, а также проведенных кинетических расчётов.

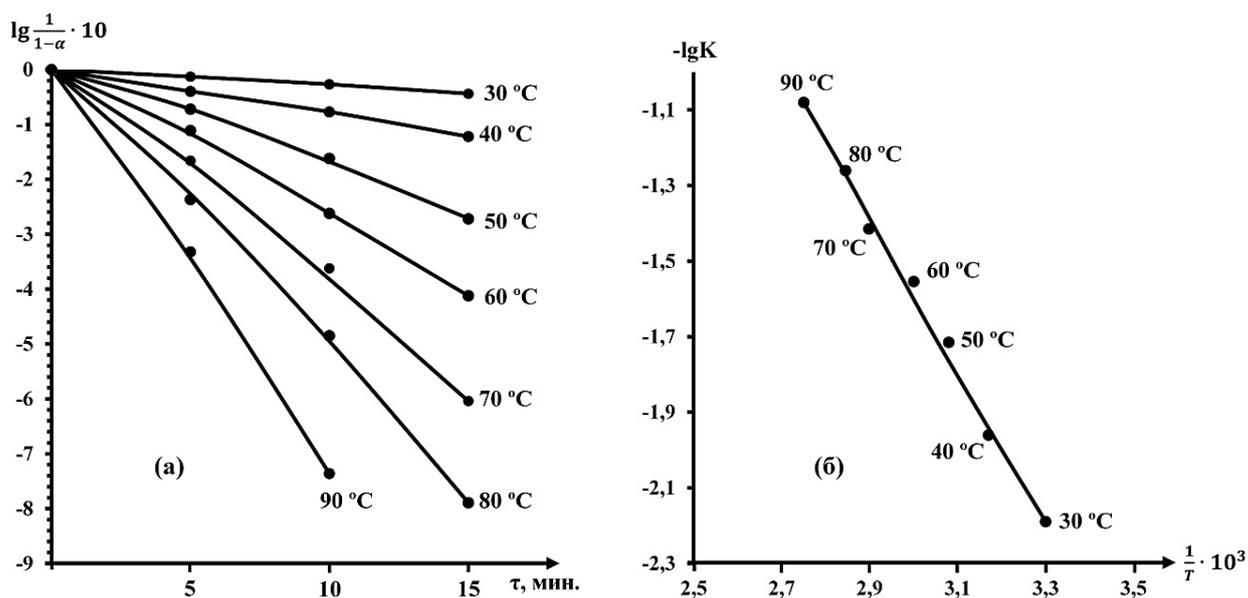


Рисунок 3.9. – Зависимость логарифма $\frac{1}{(1-\alpha)}$ от продолжительности разложения (а) и логарифма K от обратной абсолютной температуры $\frac{1}{T}$ (б) при нейтрализации кремнефтористоводородной кислоты с $\text{Al}(\text{OH})_3$.

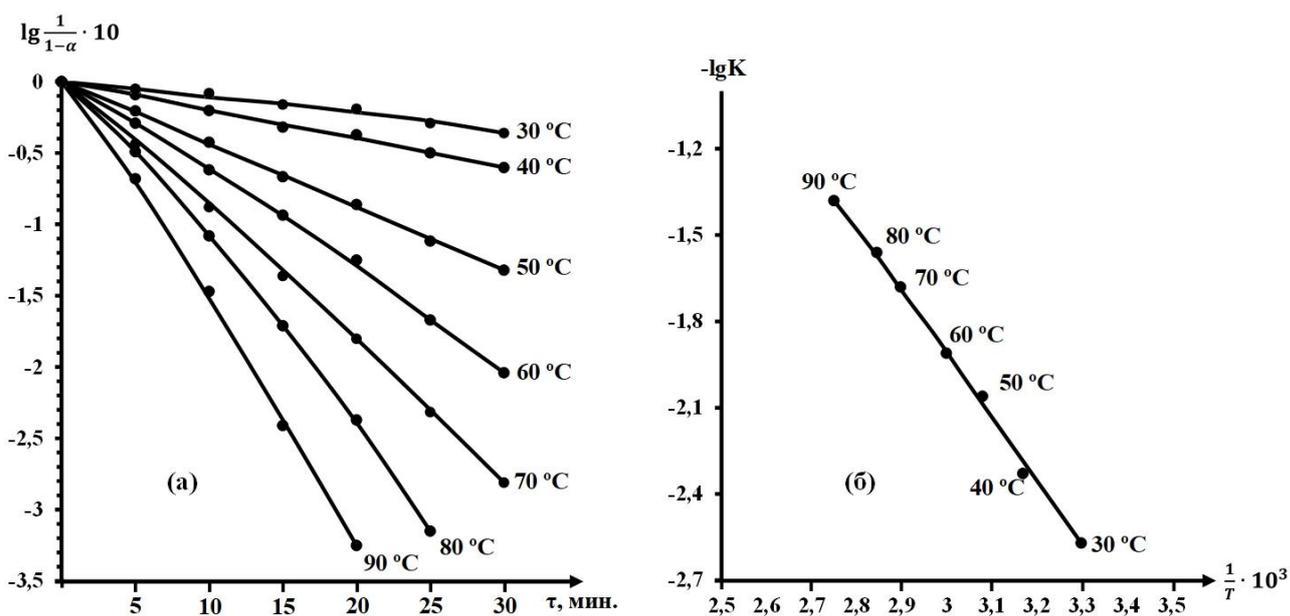


Рисунок 3.10. – Зависимость $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от продолжительности разложения (а) и $-\lg K$ от $1/T$ при разложении сланцев HF

Из графиков зависимости логарифма $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от продолжительности разложения (рис. 3.9а и 3.10а) видно, что прямые линии имеют отрицательный

наклон.

Графики (рис. 3.9б и 3.10б) показывают, что все исследуемые точки лежат на прямой линии. Энергия активации для разложения сланцев фтористым водородом составляет 39,73 кДж/моль, а для нейтрализации КФВК с $\text{Al}(\text{OH})_3$ – 37,94 кДж/моль, что указывает на переходные процессы. Энергия активации кристаллизации фторида алюминия равна 45,86 кДж/моль, что подтверждает кинетическую область. Исследования показывают возможность получения фторида алюминия и аморфного кремнезёма при разложении сланцев и переработке $\text{Al}(\text{OH})_3$ смесью H_2SiF_6 и HF , что важно для производства алюминия и жидкого стекла.

3.8. Технология получения криолита из раствора фторида алюминия и фторида натрия, полученных из КФВК и плавиковой кислот

В современных условиях криолит в основном получают искусственным путем. Благодаря низкой растворимости криолита наиболее широко распространен гидрохимический метод. На первом этапе готовят фторалюминиевую кислоту, затем идет её нейтрализация содой. Криолит выпадает в осадок, после фильтрации и промывки паста криолита подсушивается при 120 – 150 °С.

Другой способ получения криолита основан на смешивании раствора AlF_3 , образованного при разложении мусковит-ставролитовых сланцев и гидроксида алюминия с применением смеси H_2SiF_6 и HF с раствором NaF , который был получен нейтрализацией смеси H_2SiF_6 и HF с применением NaOH .

Процесс производства криолита осуществляется при взаимодействии раствора AlF_3 с раствором NaF я согласно следующей реакции.



Следует отметить, что в составе получаемого криолита остается определенное количество фторидов железа II и III, поэтому продукт необходимо промывать водой в соотношении Т:Ж=1:3.

При реализации данной технологии имеется возможность влияния

температуры, продолжительности процесса и дозировки раствора фторида натрия, которое изучалось в лабораторных условиях (табл. 3.18).

Таблица 3.18. – Результаты экспериментов по получению криолита

Влияющие параметры			Степень извлечения криолита, %
t, °С	τ, мин.	D _{NaF} , %	
25	15	100	96,71
45	15	100	96,37
65	15	100	95,84
85	15	100	95,65
65	5	100	96,15
65	20	100	95,81
65	30	100	95,23
65	15	80	78,56
65	15	90	86,62
65	15	110	96,93
65	15	120	97,21

Из таблицы 3.18 видно, что повышение температуры от 25 до 85 °С и продолжительности процесса от 5 до 30 минут существенно не меняет степень извлечения криолита, а его выход составляет более 95%. Следует отметить, что при повышении температуры образуются относительно крупные частицы, и тем самым увеличивается скорость процесса фильтрации. Оптимальные параметры данного процесса, следующие: температура 65-85 °С, продолжительность процесса 5-15 минут, дозировка раствора NaF 100% от стехиометрии. В таких условиях степень извлечения криолита составляет более 95%.

После определения оптимальных параметров был проведен химический анализ криолита, полученного из растворов фторида алюминия и фторида натрия, результат которого сопоставлен с нормативными требованиями стандартного криолита (таб. 3.19)

Таблица 3.19. – Сравнение химического состава полученного криолита со стандартным

Наименование показателей	Криолит по ГОСТ 10561-80			Криолит, полученный растворов фторида алюминия и фторида натрия
	Норма для марок			
	Высший сорт	Первый сорт	КП	
Массовая доля фтора, %	Не менее 54	Не менее 54	Не менее 52	53.08
Массовая доля алюминия, %	Не более 18	Не более 19	Не более 23	12.62
Массовая доля натрия, %	Не менее 23	Не менее 22	Не менее 13	32.09
Массовая доля двуокиси кремния (SiO ₂), %, не более	0,5	0,9	1,5	0,6
Массовая доля окиси железа (Fe ₂ O ₃), %, не более	0,06	0,08	0,1	0,07
Массовая доля сульфатов в пересчете на SO ₄ , %, не более	0,5	1	1	0,01
Массовая доля воды, %, не более	0,2	0,5	0,8	0.55

Как видно из таблицы 3.19, химический состав криолита, полученного из мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад», соответствует химическому составу стандартного криолита, а также требованиям ГОСТ 10561-80.

Данные рентгенофазового анализа подтверждают получение криолита по этой технологии (рис. 3.11).

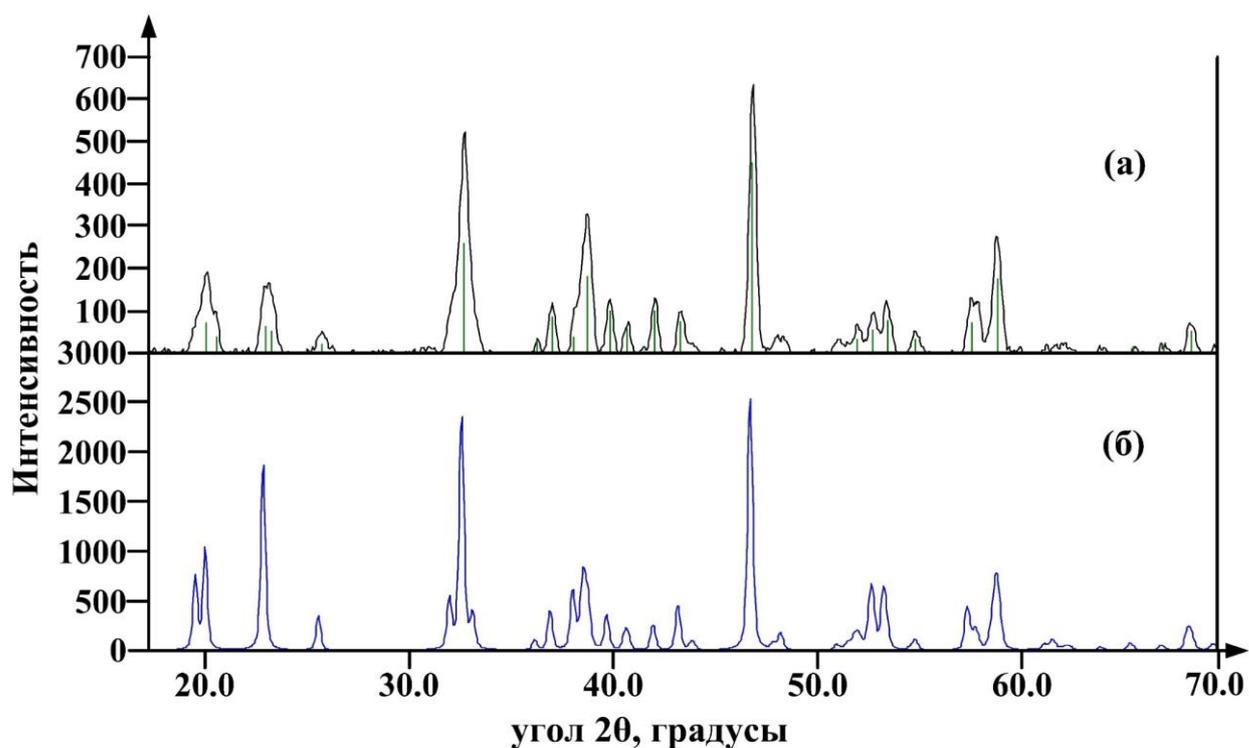


Рисунок 3.11. – Рентгенограмма полученного криолита (а) и стандартного эталона криолита (б)

Данные о качественном и количественном составе анализируемого образца представлены в табл. 3.20.

Таблица 3.20. – Результаты РФА анализируемого образца

Наименование (минерал или соединение)	Химическая формула	Номер в картотеке PDF	Содержа ние, %	Соответствие пиков	
				Найденные	Общее
Криолит	Na_3AlF_6	25-772	99,9	14	15
Сумма	–	–	99,9		

Таким образом в таблице 3.20 представлены РФА исследуемого образца, по которым найденные линии сравниваются с линиями эталонного минерала рентгенограммы рисунка 3.11 (нижний график).

Результаты рентгенограммы (рис. 3.11) и таблиц 3.20 и 3.21 показывают, что 14 из 15 обнаруженных пиков принадлежат минералу криолиту, что подтверждает получение криолита по данной технологии – из растворов фторида алюминия и фторида натрия.

Таблица 3.21. – Показатели РФА исследуемого образца (А - криолит)

2-Тета	D - Расстояние	Интенсивность	Ширина	Точность	Соответствие
19.411	4.5691	66	0.226	100%	А
19.865	4.4656	50	0.211	99.3%	А
22.742	3.9068	158	0.247	100%	А
31.787	2.8128	62	0.220	100%	
32.443	2.7574	198	0.235	100%	А
36.806	2.4399	42	0.262	100%	А
38.500	2.3364	68	0.280	100%	А
39.582	2.2750	39	0.254	99.9%	А
41.784	2.1600	40	0.244	100%	А
43.099	2.0971	33	0.245	99.8%	А
46.601	1.9474	195	0.246	100%	А
52.510	1.7413	23	0.221	96.7%	А
53.223	1.7196	21	0.229	95.0%	А
57.548	1.6002	19	0.253	93.2%	А
58.654	1.5727	51	0.286	100%	А

Таким образом, получение криолита по этой технологии экологически эффективно, экономически выгодно и соответствует требованиям, а также может быть использовано в производстве алюминия.

**ГЛАВА IV. ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ СМЕСИ
КРЕМНЕФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ И ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТ С
ПРИМЕНЕНИЕМ КАОЛИНОВЫХ ГЛИН МЕСТОРОЖДЕНИЯ
«ЧАШМА-САНГ»**

**4.1. Термодинамика процесса переработки смеси КФВК и плавиковой
кислот с применением каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» и
гидроксида алюминия**

Принятым в мире промышленным способом получения алюминия является электролитическое разложение глинозема в расплаве криолита с выделением на катоде металлического алюминия, а на аноде газообразных продуктов электролиза: CO, HF, CO₂ и др. В процессе электролиза расплав фтористых солей выполняет роль проводника тока, снижения температуры электролита и повышения выхода по току, а также снижения себестоимости металла за счет сокращения расхода фтор солей.

Предприятие ООО «ТАЛКО Кемикал» наладило производство серной и плавиковой кислот. Плавиковая кислота используется при производстве криолита и фторида алюминия. Для производства фтористых солей необходим гидроксид алюминия, который завозится из-за границы и увеличивает себестоимость продукции. Кроме того, необходимо отметить, что на предприятие ООО «ТАЛКО Кемикал» при переработке флюоритовых концентратов серной кислотой, кроме фтористого водорода выделяется большое количество фторсилана, который при абсорбции и взаимодействии с плавиковой кислотой образует смесь кремнефтористоводородной (КФВК) и плавиковой кислот, которая является побочным продуктом данного предприятия. Смесь собирается в специальных емкостях, имеющих конечный объем, поэтому ее следует утилизировать во избежание переливов, которые могут негативно влиять на состояние окружающей среды.

Для сокращения ввоза компонентов, не производимых в Республике Таджикистан, таких как гидроксид алюминия и увеличения номенклатуры

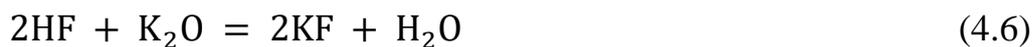
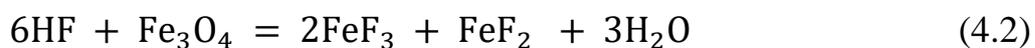
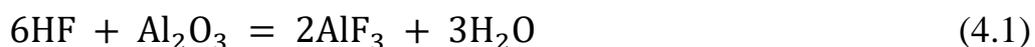
отечественной продукции во исполнение четвертой национальной цели – ускоренной индустриализации страны, глубокая переработка бедных глинозёмсодержащих руд смесью КФВК и плавиковой кислот, для выработки необходимых фтористых солей, является актуальной задачей.

В Таджикистане расположены несколько месторождений бедных глинозёмсодержащих руд, таких как: каолиновые глины месторождений «Чашма-Санг», «Зидди», мусковит-ставролитовые сланцы «Курговад», нефелиновые сиениты «Турпи» и др.

В качестве материала для переработки смеси КФВК и плавиковой кислоты была выбрана каолиновая глина месторождения «Чашма-Санг», как наиболее доступная. Результат рентгенофазового анализа образца показал, что минералами, образующими эту породу, являются каолин, кварц и магнетит. Изученные образцы каолиновых глин имеют, в среднем, следующий химический состав (%масс.); SiO_2 – 63,66; Al_2O_3 – 20,1; Fe_2O_3 – 7,3; CaO – 1,81; MgO – 0,82; K_2O – 0,5; Na_2O – 0,1; П.П.П. – 5,8

С целью научного обоснования процесса разложения каолиновых глин и гидроксида алюминия смесью кремнефтористоводородной и плавиковой кислот с получением фтористых солей и аморфного кремнезема были проведены термодинамические расчеты протекающих реакций

Процесс переработки смеси КФВК и плавиковой кислоты с применением каолиновых глин и гидроксида алюминия протекает в две стадии. Следует отметить, что на первой стадии оксид алюминия из состава каолиновых глин реагирует с плавиковой кислотой, образуя раствор фторида алюминия (реакция 4.1). Учитывая разнообразие состава каолиновых глин, могут произойти следующие взаимодействия (реакции 4.1-4.7):





После протекания вышеуказанных реакций фильтруем пульпу для отделения твердой фазы от жидкой и промываем водой до нейтральной среды. На второй стадии оставшуюся КФВК нейтрализуем гидроксидом алюминия при температуре 90°C и продолжительности 15 мин, с получением раствора фторида алюминия и твердого чистого аморфного кремнезёма (реакция 4.8).



После окончания процесса образуется раствор, содержащий AlF_3 , в осадок, выпадает аморфный кремнезём, который далее фильтруется для разделения твердой части от жидкой. Это даёт возможность получения криолита при добавлении раствора фторида натрия в раствор фторида алюминия, реакция протекает следующим образом:



Изучение термодинамики даёт возможность определить самопроизвольность реакции, так как большинство химических реакций сопровождается одновременным изменением энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS). Термодинамический анализ по уравнению $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ был проведён для всех протекающих реакций в интервале температур от 303 до 363 К.

Таблица 4.1. – Термодинамические характеристики реакций

- ΔH , кДж	ΔS , кДж	Термодинамика разложения каолиновых глин с плавиковой кислотой						
		- ΔG , кДж						
		303К	313К	323К	333К	343К	353К	363
-162.3	0.371	-275,8	-279,6	-283,4	-287,1	-290,8	-294,5	-298,3
-4.4	0.551	-175.5	-177.0	-182.5	-188.0	-193.5	-199.0	-204.6
-198.7	0.125	-236,6	-237,9	-239,2	-240,4	-241,6	-242,9	-244,2
-142.4	0.184	-198.2	-200.0	-201.9	-203.7	-205.6	-207.4	-209.2
-350.0	0.113	-384.5	-385.6	-386.7	-387,9	-389,0	-390.1	-391.3

Продолжение таблицы 4.1.

-392.9	0.133	-433.4	-434.8	-436.1	437.5	-438.8	-440.1	-441.5
55.4	0.433	-75.7	-80.1	-84.4	-88.7	-93.0	-97.3	-101.7
-192.8	0.058	-210.4	-211.0	-211.6	-212.2	-212.8	-213.9	-213.9
-103.1	0.081	-127.9	-128.8	-129.6	-130.4	-131.0	-132.0	-132.8

Как видно из данных, представленных в табл. 4.1, рассчитанные величины изменений энергий Гиббса ΔG^0 всех реакций меньше нуля и понемногу изменяются к более отрицательным величинам ΔH^0 , что говорит об увеличении тепловых эффектов реакций и одновременно ведет к величинам $\Delta G < 0$.

По термодинамическому анализу можно сделать вывод, что реакции взаимодействия минералов из состава каолиновых глин со смесью КФВК и плавиковой кислоты проходят самопроизвольно, повышение температуры в интервале от 303 до 363К ускоряет скорость течения реакции.

Зависимость изменений ΔG^0 была определена при следующих температурах: 303, 313, 323, 333, 343, 353, 363 К для всех реакции (4.1-4.7) (рис. 4.1.).

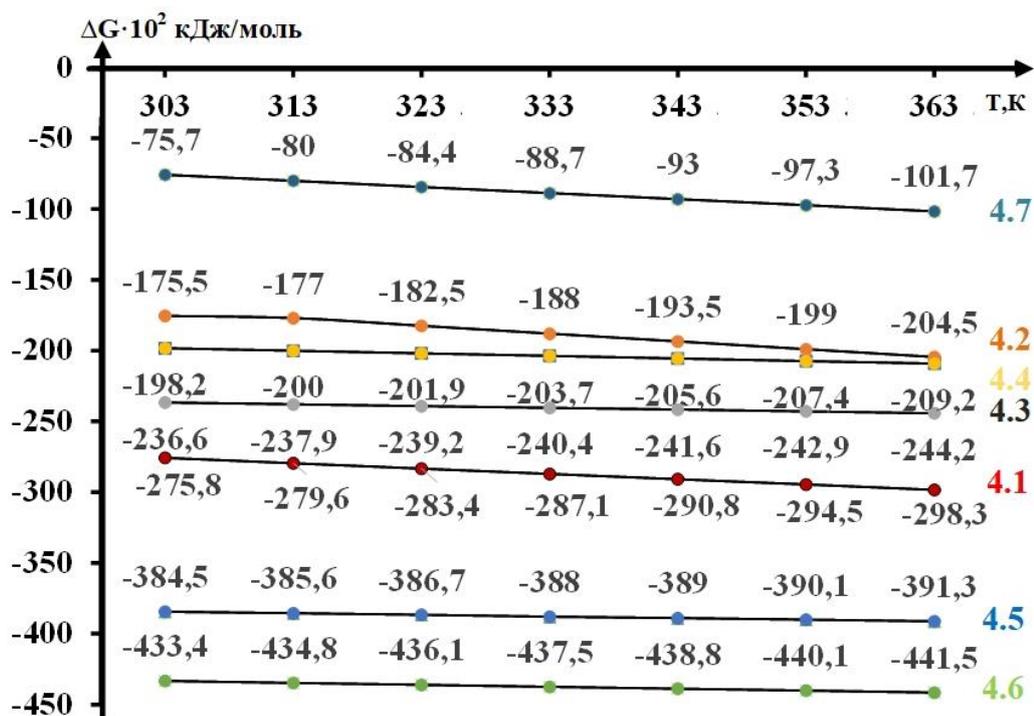


Рисунок 4.1. – Графики изменений свободной энергии Гиббса при разложении каолиновых глин, реакции (4.1-4.7) в зависимости от температуры

Как видно из данных, представленных в рис. 4.1 рассчитанные величины изменений энергий Гиббса ΔG^0 всех реакций (4.1-4.7) меньше нуля.

Зависимость изменения энергии Гиббса (ΔG^0) реакции 4.18 от температуры приведена на рис. 4.2.

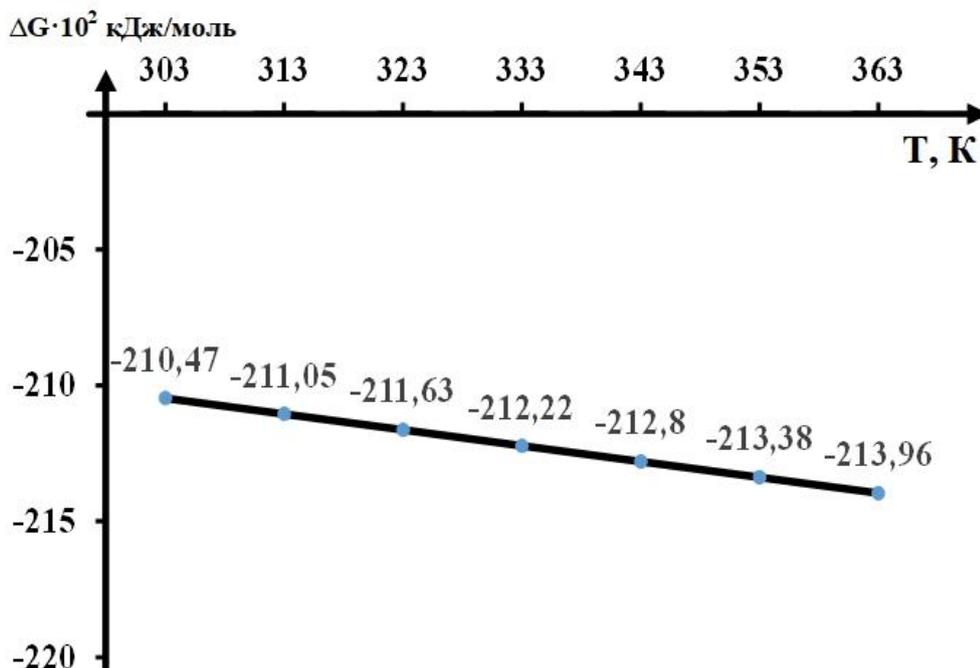


Рисунок 4.2. – График изменения свободной энергии Гиббса в зависимости от температуры (реакция 4.15)

На рис. 4.3 приведена зависимость изменения энергии Гиббса реакции 4.9 от температуры, что, как и предыдущих реакциях склонна к отрицательным значениям.

По итогам термодинамического анализа можно сделать вывод, что вышеуказанные реакции 4.1 - 4.9 протекают самопроизвольно, и при увеличении температур от 303 до 363 К значения изменений ΔG^0 для указанных реакций плавно уменьшаются.

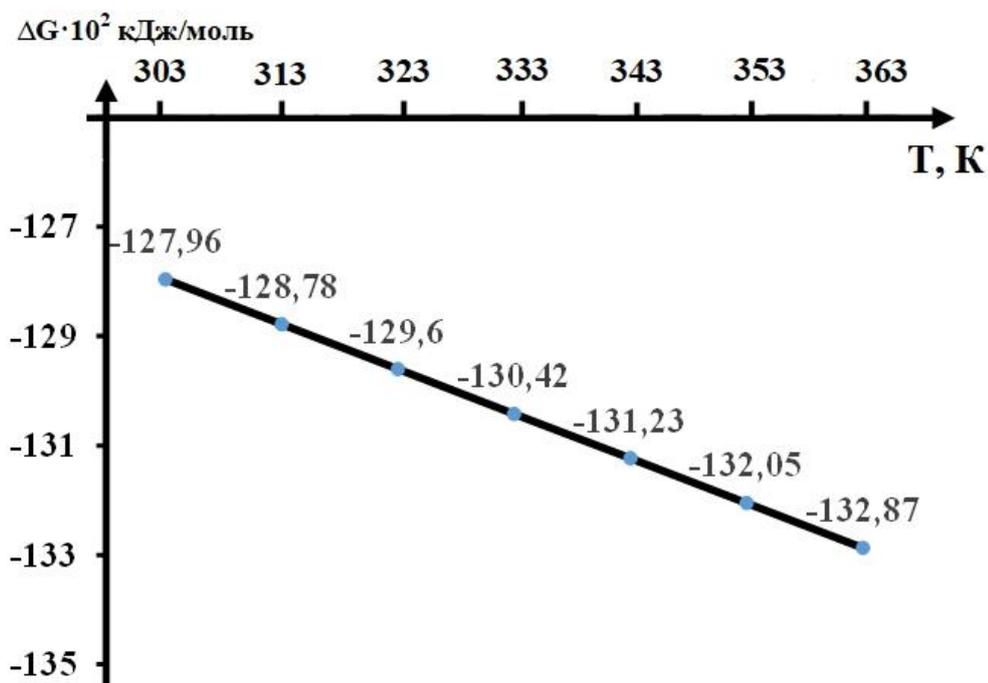


Рисунок 4.3. – График изменения свободной энергии Гиббса в зависимости от температуры (реакция 4.9)

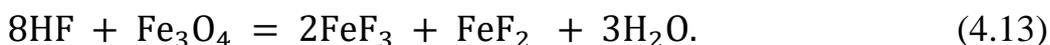
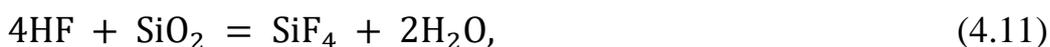
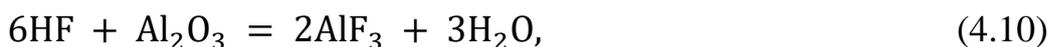
4.2 Получение фторида алюминия, криолита и аморфного кремнезема из смеси КФВК и плавиковой кислот с применением каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» и гидроксида алюминия

С учетом важности подъёма промышленного производства, улучшения социально-экономического состояния населения и создания дополнительных рабочих мест, в Республике Таджикистан приоритетным стратегическим направлением объявлена ускоренная индустриализация страны.

Таким образом, переработка смеси КФВК и плавиковой кислот с использованием каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» для получения фтористых соединений с точки зрения экономики и экологии является актуальной задачей. В настоящее время КФВК используется либо для производства фторида алюминия, криолита, тетрафторида кремния, фторида натрия и фторсиликатов.

Следует отметить, что на первой стадии оксид алюминия из состава каолиновых глин реагирует с плавиковой кислотой, образуя раствор фторида алюминия (реакция 4.10). Учитывая разнообразие состава каолиновых глин

месторождения «Чашма-Санг», возможно протекание основных следующих химических реакций:



Исходя из этого, процесс разложения каолиновой глины проводили смесью КФВК и плавиковой кислот при температуре 85°C, продолжительности 20-30 минут, при концентрации плавиковой кислоты 5-10 %. При этом степень разложения оксида алюминия из состава каолиновой глины достигла более 80%. Следует отметить, что в этом случае по реакциям 4.11 и 4.12 примерно 15-20% оксида кремния (минерала кварца) разлагается плавиковой кислотой и вновь образуется КФВК.

После протекания вышеуказанных реакций пульпа фильтруется для отделения твердой фазы от жидкой и промывается водой до нейтральной среды. На второй стадии в оставшуюся КФВК добавляют гидроксид алюминия и получают раствор AlF_3 , при этом SiO_2 выпадает в осадок. (реакция 4.14.



Результаты исследований процесса нейтрализации H_2SiF_6 и $\text{Al}(\text{OH})_3$ от различных влияющих факторы представлены в таблице 4.2.

Как видно из таблицы 4.2, повышение температуры с 25 до 85°C ускоряется реакция нейтрализации остаточной КФВК, степень выхода аморфного кремнезёма составляет 96%. При дальнейшем повышении температуры и продолжительности процесса происходит испарение воды и начинается процесс кристаллизации раствора фторида алюминия, при этом аморфный оксид кремния загрязняется фторидом алюминия.

Таким образом, оптимальные параметры реакции нейтрализации остаточной КФВК с гидроксид алюминия, следующие: температура – 85°C, продолжительность процесса – 15 минут. Полученный аморфный кремнезём может быть использован в фармацевтической промышленности, в качестве

гидрогеля, в производстве жидкого стекла и др.

Таблица 4.2. – Зависимость извлечения аморфного кремнезёма от температуры и продолжительности процесса

Условия обработки		Выход SiO ₂ , %	Al(OH) ₃ (остаток), %	AlF ₃ (примесь), %
t °C	τ, мин.			
25	15	1.3	94.8	-
35	15	7.09	89.1	-
45	15	19.3	76.8	-
55	15	40.6	55.5	-
65	15	74.4	21.6	-
75	15	88.2	7.86	-
85	15	96.1	0.1	-
95	15	92.1	-	4.3
85	5	84.6	11.5	-
85	10	95.8	0.6	-
85	20	95.9	-	0.9
85	25	95.8	-	1.4
85	30	95.2	-	3.6

4.3 Влияние различных технологических параметров на процесс кристаллизации раствора фторида алюминия

В настоящее время большая часть фтористых соединений занимает одно из важнейших мест в современной химической промышленности. Помимо глинозема, который выступает основным сырьем в алюминиевой промышленности, также AlF₃ имеет особое значение в процессе электролиза, выполняя роль проводника тока, снижения температуры электролита, а также снижения себестоимости металла за счет сокращения расхода солей фтора. Наиболее простым и распространенным способом получения AlF₃ при

переработке КФВК является процесс кристаллизации раствора фторида алюминия.

После окончания стадии разложения каолиновых глин с плавиковой кислотой состава смеси кислот и нейтрализации остаточной H_2SiF_6 с $\text{Al}(\text{OH})_3$, полученный раствор, состоящий из смеси AlF_3 , FeF_3 и FeF_2 переносился в реактор-кристаллизатор, снабженный пластиковой мешалкой и работающий в периодическом режиме (скорость мешалка 60-70 об/мин). Также вводили «затравку» кристаллов AlF_3 от расчетного количества. Результаты исследований влияния параметров на стадии кристаллизации приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3. – Кристаллизация раствора фторида алюминия от различных влияющих факторов

Условия кристаллизации			Степень извлечения AlF_3 , %
t, °C	τ, мин.	Количество затравки (AlF_3), %	
50	60	20	8,2
60	60	20	20,7
70	60	20	29,8
80	60	20	35,8
90	60	20	29,6
90	120	20	41,7

Продолжение таблицы 4.3.

90	180	20	58,7
90	240	20	64,4
90	180	10	39,6
90	180	30	77,4
90	180	40	86,2
90	180	50	86,5

Изучение влияния затравки имеет особое значение, так как при уменьшении количества затравки увеличивается время кристаллизации, а

увеличение более 40% не приводит к увеличению выхода кристаллического фторида алюминия (86%), поэтому ввод «затравки» кристаллов AlF_3 до 40% от стехиометрического количества, продолжительности процесса до 180 мин, и температуры до $90^\circ C$ являются оптимальными (таблица 4.3). Из литературы известно, что изменение температуры влияет как на скорость образования зародышей, так и на скорость их роста, причем в большей степени это воздействие проявляется в процессе возникновения зародышей. Так, с повышением температуры кристаллизации увеличивается средний размер кристаллов, о чем и свидетельствуют полученные результаты. Также в ходе работ было выяснено что, чрезмерная активация раствора в кристаллизаторе, а также её сильное ослабление негативно влияют на процесс кристаллизации. Следует отметить, что фторид железа растворим, и после фильтрации и промывки кристаллов фторида алюминия фторид железа остаётся в растворе.

Зависимость степени выхода AlF_3 от продолжительности процесса и температуры представлена на рис. 4.4.

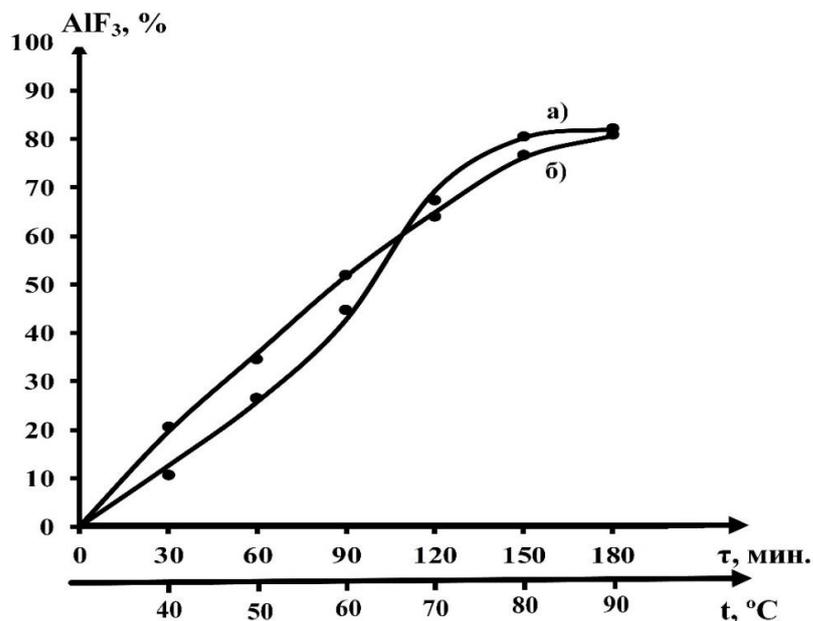
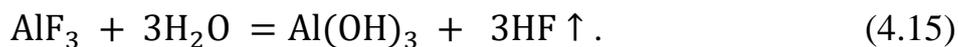


Рисунок 4.4. – Зависимость степени извлечения фторида алюминия от температуры (а) и продолжительности процесса (б)

Для получения чистого фторида алюминия необходима дегидратация при температуре от 500 до $550^\circ C$, так как полученный фторид алюминия содержит

до трёх молекул кристаллизационной воды ($\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). При этом, чтобы не допустить гидролиза фторида алюминия при температуре 200–250 °С (реакция (30)), полученная паста предварительно сушится при температуре 100–105 °С.



С целью определения чистоты полученного фтористого алюминия был проведен химический анализ результат, которого сопоставлен со стандартным фторидом алюминия (табл. 4.4).

Таблица 4.4. – Сравнение химического состава фторида алюминия, полученного из каолиновых глин со стандартным

Наименование показателей	Алюминий фтористый технический ГОСТ 19181-78		Фторид алюминия, полученный из каолиновых глин
	Норма для марок		
	Высший сорт	Первый сорт	
Массовая доля AlF_3 , %, не менее	93	88	98.1

Продолжение таблицы 4.4

Массовая доля свободной Al_2O_3 , %, не более	4	7	0.5
Массовая доля суммы $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, %, не более	0.3	0.4	0.4
Потери при прокаливании, %, не более	2.5	3.5	0.8

Как видно из табл. 4.4 в составе полученного продукта содержание AlF_3 составляет более 98%.

Для подтверждения протекания реакций 4.10 и 4.14, а также химического анализа был проведен РФА прокаленного при 500 °С образца, результаты которого представлены на рисунке 4.5.

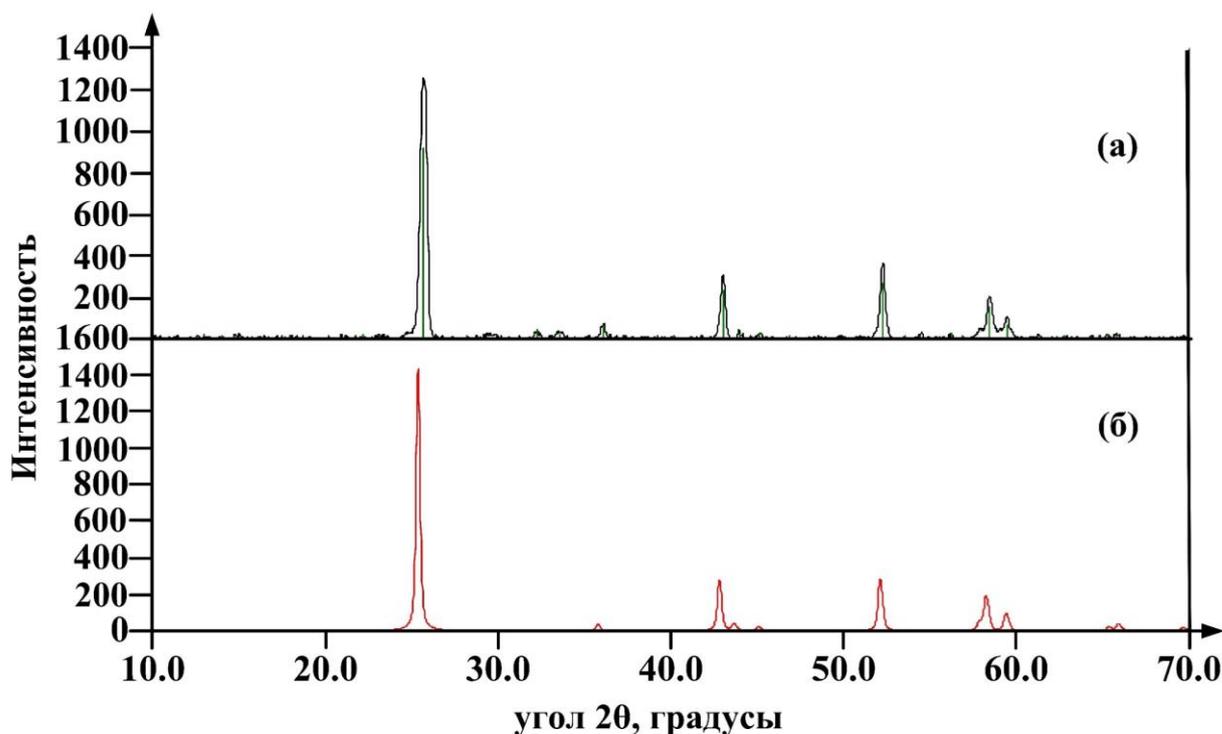
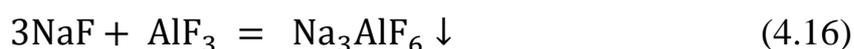


Рисунок 4.5. – Рентгенограмма фторида алюминия, полученного при двухстадийной обработке (а) и стандартного эталона AlF_3 (б)

Согласно рентгенограмме на рисунке 4.5, полученный фторид алюминия соответствует номеру в картотеке PDF 80-1007, что также подтверждается проведенным химическим анализом и протеканием описанных реакций. По результатам видно, что фторид алюминия соответствует требованиям ГОСТ 19181-78 (алюминий фтористый технический) и может быть использован при производстве алюминия.

4.4 Технология получения криолита из растворов фторида алюминия и натрия

Процесс производства криолита осуществляется при взаимодействии раствора AlF_3 который был получен при переработки смеси КФВК и плавиковой кислоты каолиновая глина и с раствором NaF , который был получен нейтрализацией смеси H_2SiF_6 и HF с применением NaOH , согласно следующей реакции:



Результаты исследований по зависимости степени получения криолита от продолжительности процесса при различных температурах и влияния различных факторов приведены ниже.

Таблица 4.5. – Степень извлечения криолита из раствора фторида алюминия при влиянии различных параметров

Влияющие параметры			Степень извлечения криолита, %
t, °C	τ, мин.	D _{NaF} , %	
25	15	100	93,72
45	15	100	92,64
65	15	100	92,27
85	15	100	92,23
25	5	100	93,85
25	25	100	92,47
25	35	100	92,21
25	15	80	78,63
25	15	90	87,81
25	15	110	93,81
25	15	120	93,87

Как видно из таблицы 4.5, повышение температуры с 25 до 85°C и продолжительности процесса от 5 до 35 минут существенно не изменило степень извлечения криолита, и составляет чуть более 92%. Однако при низкой температуре скорость фильтрации криолита замедляется, и наоборот с повышением температуры скорость фильтрации увеличивается. Исследование зависимости скорости фильтрации криолита от температуры также было изучено. При увеличении дозировки от 110 до 120% степень извлечения криолита остается неизменной и наблюдается образование минерала хиолита, что является нецелесообразным, однако изменение дозировки менее 100% от по стехиометрическим расчетам негативно влияет на выход. Поэтому

оптимальными параметрами данного процесса являются: температура 65-85 °С, продолжительность процесса 5-15 минут, дозировка раствора фторида натрия 100% по стехиометрическому расчету. В таких условиях степень извлечения криолита составляет более 92%. Следует отметить, что в составе получаемого криолита остается определенное количество фторидов железа II и III, поэтому продукт необходимо промывать водой в соотношении Т:Ж=1:3.

После определения оптимальных параметров был проведен химический анализ полученного криолита (табл. 4.6)

Таблица 4.6. – Сравнение химического состава полученного криолита со стандартным криолитом

Наименование показателей	Криолит искусственный технический ГОСТ 10561-80			Анализируемый криолит
	Норма для марок			
	Высший сорт	Первый сорт	КП	
Массовая доля фтора, %	Не менее 54	Не менее 54	Не менее 52	53.2

Продолжение таблицы 4.6.

Массовая доля алюминия, %	Не более 18	Не более 19	Не более 23	12.1
Массовая доля натрия, %	Не менее 23	Не менее 22	Не менее 13	31.6
Массовая доля двуокиси кремния (SiO ₂), %, не более	0,5	0,9	1,5	0,9
Массовая доля окиси железа (Fe ₂ O ₃), %, не более	0,06	0,08	0,1	0,07
Массовая доля воды, %, не более	0,2	0,5	0,8	0,7

Как видно из таблицы 4.6, химический состав полученного криолита, соответствует требованию ГОСТ 10561-80.

Путем РФА определен минералогический состав криолита, результаты которого представлены на рисунке 4.6 и в таблицах 4.7 и 4.8.

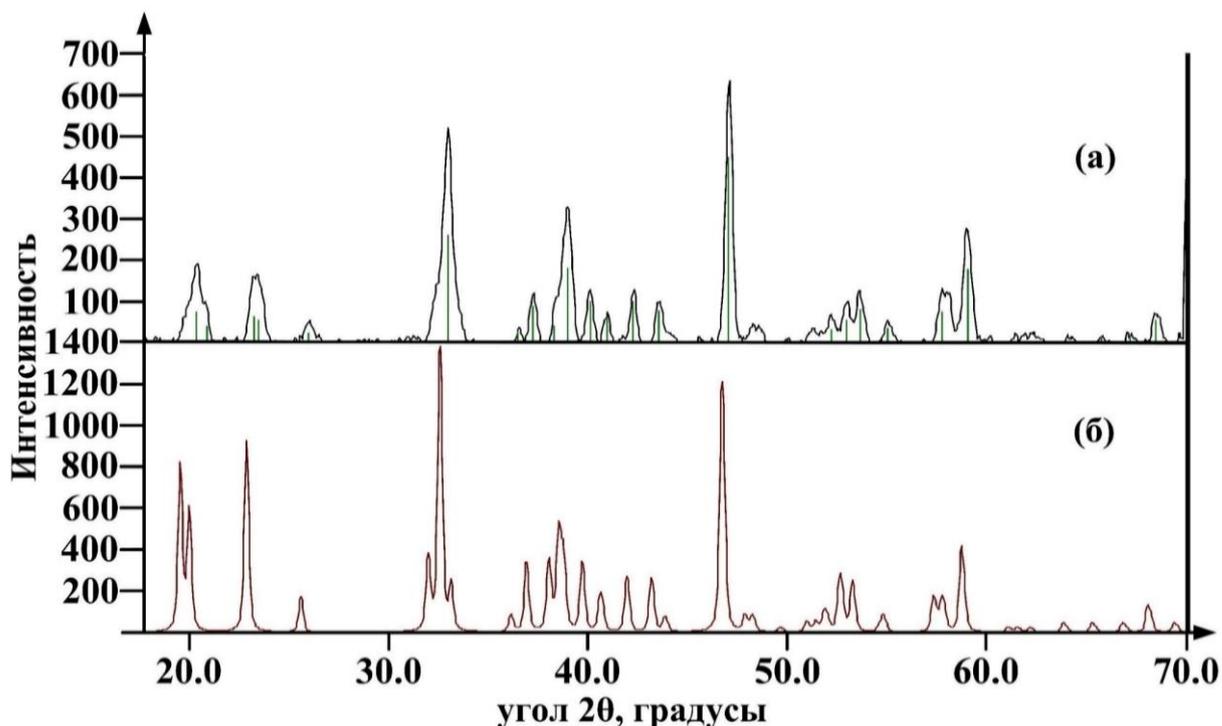


Рисунок 4.6. – Рентгенограмма криолита, полученного из растворов фторида алюминия и натрия (а) и стандартного эталона криолита (б)

В таблице 4.7 представлены данные о количественном и качественном составе анализируемой пробы.

Таблица 4.7. – Результаты РФА исследуемого образца

Наименование (вещества или минерала)	Хим. формула	Содержание, %	Номер в картотеке PDF	Соответствие пиков	
				Найденные	Общие
Криолит	Na_3AlF_6	99,9	25-772	19	22
Сумма	-	99.9	-		

Кроме того, в таблице 4.8 представлены данные рентгенофазового анализа исследуемого образца, по которым найденные линии сопоставлены с линиями стандартного минерала – эталонной рентгенограммы рисунка 4.6б.

Таблица 4.8. – Показатели РФА исследуемого образца (А – криолит)

2-Тета	D-Расстояние	Интенсивность	Ширина	Точность	Соответствие
19.924	4.4525	120	0.403	100%	А
22.945	3.8728	119	0.405	100%	А
25.562	3.4819	33	0.310	99.8%	А
32.561	2.7476	356	0.315	100%	А
36.050	2.4893	37	0.263	100%	А
36.853	2.4369	115	0.302	100%	А
38.579	2.3318	252	0.330	100%	А
39.679	2.2696	125	0.297	100%	А
40.550	2.2229	79	0.286	100%	А
41.885	2.1550	124	0.298	100%	А
43.140	2.0952	97	0.319	100%	А
46.661	1.9450	421	0.272	100%	А
48.068	1.8913	30	0.593	99.3%	
50.830	1.7948	24	0.286	97.8%	
51.769	1.7644	41	0.270	100%	А
52.532	1.7406	70	0.259	100%	А
53.284	1.7178	100	0.294	100%	А
54.672	1.6774	44	0.340	100%	А
57.481	1.6019	100	0.385	100%	
58.642	1.5730	212	0.301	100%	А
66.802	1.3992	22	0.320	99.6%	А
68.133	1.3751	69	0.319	100%	А

Как видно из рисунка 4.6 и таблиц 4.7, 4.8, из 22 пиков 19 принадлежат криолитовому минералу, что подтверждает протекание реакции 4.16.

Таким образом, криолит, полученный по этой технологии, может быть использован в производстве алюминия.

4.5 Кинетика разложения каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» и гидроксида алюминия смесью КФВК и плавиковой кислот

В этом разделе изучена кинетика разложения каолиновой глины фтористым водородом из состава смеси кислот, нейтрализации H_2SiF_6 с $Al(OH)_3$, а также кристаллизации образовавшегося на обеих стадиях раствора AlF_3 .

В начале рассмотрим кинетику процесса обработки каолиновой глины HF из состава смеси кислот, затем кинетику процесса взаимодействия $Al(OH)_3$ с остаточной H_2SiF_6 в зависимости температуры и времени.

Соответственно полученным результатам, отображенных на рисунках 4.7а и 4.7б, можно определить, что выход AlF_3 постепенно повышается при повышении температуры и длительности контакта реагентов.

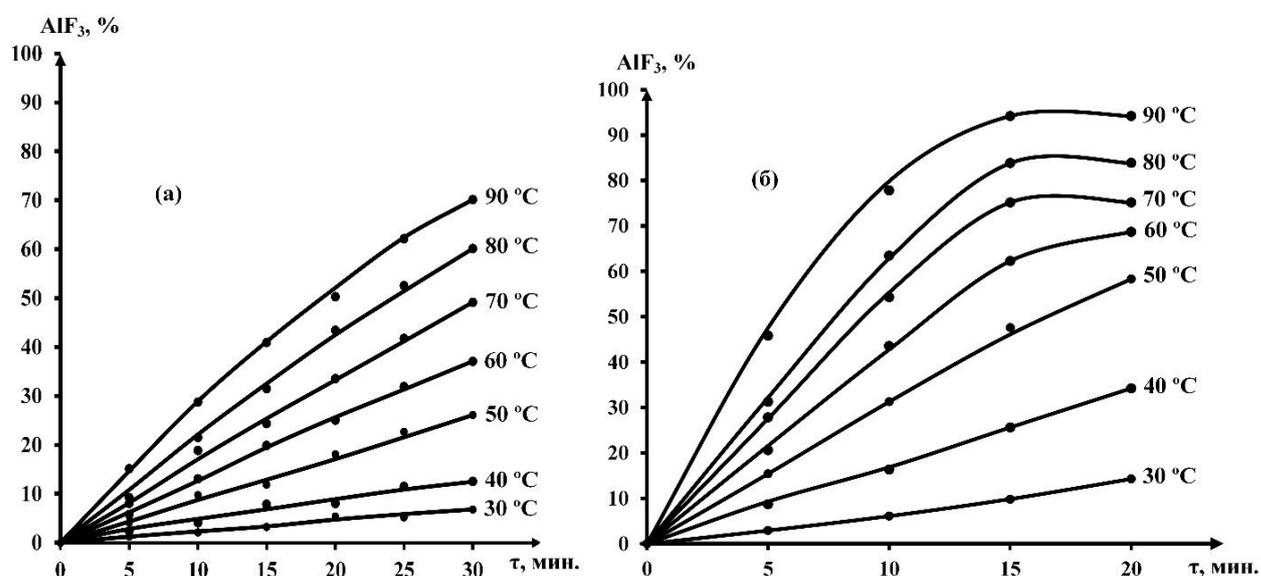


Рисунок 4.7. – Зависимость выход AlF_3 от температур и время:

(а) – при разложении глин с HF

(б) – при нейтрализации H_2SiF_6 с $Al(OH)_3$

По рисунку 4.7а видно, что графики в интервале до 80 °С длительности до 30 мин. линейны, но при 90 °С наблюдается искривление. Из рисунку 4.7б видно, что в интервале от 60 до 90 °С и длительности до 15 мин возникает искривление графиков. Так как графики линейны то их можно выразить уравнением первого

порядка:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(1 - \alpha), \quad (4.1)$$

Уравнения первого порядка (1) после математической обработки имеет следующий вид:

$$\lg \frac{1}{1-\alpha} = \frac{k\tau}{2,303}. \quad (4.2)$$

В результате кинетических расчётов для разложения каолиновых глин плавиковой кислотой и нейтрализации остаточной H_2SiF_6 с $\text{Al}(\text{OH})_3$, можно получить следующие результаты, которые приведены на рисунках 4.8. и 4.9.

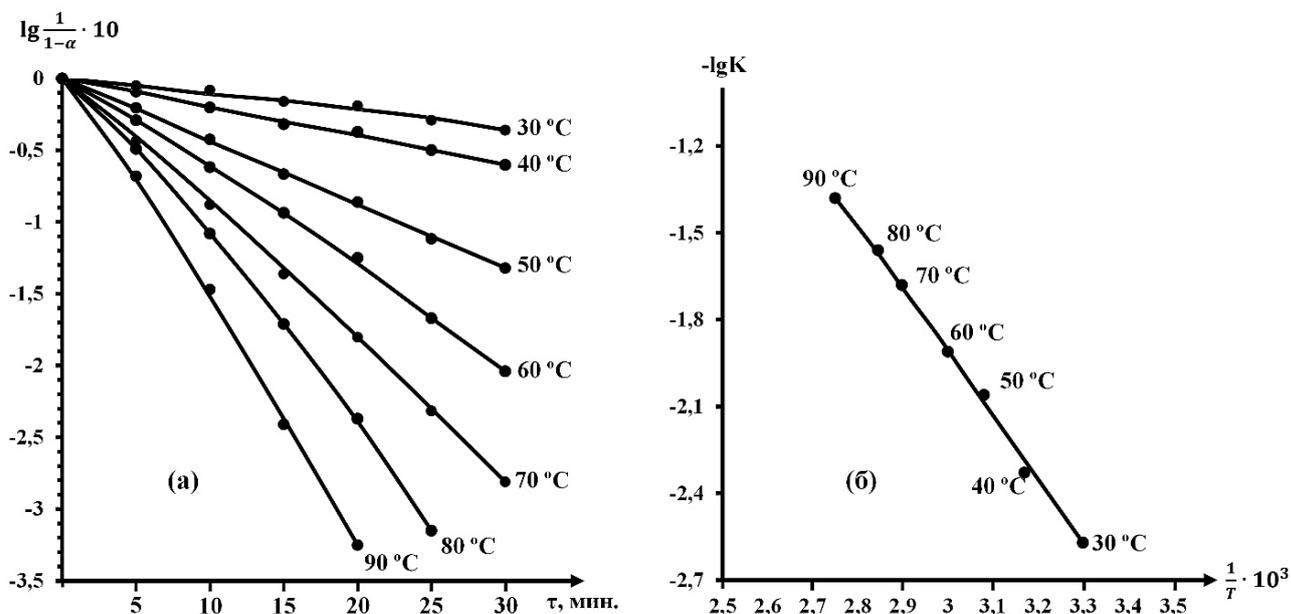


Рисунок 4.8. – Влияние $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени (а) и $\lg K$ от $1/T$ (б) при разложении глин HF

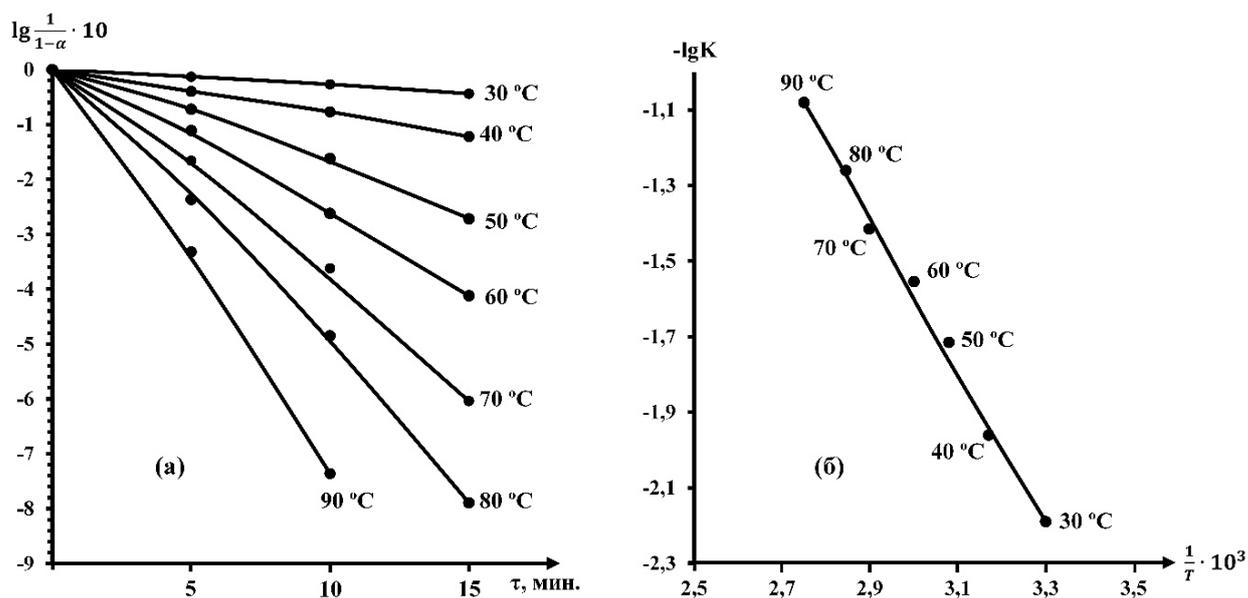


Рисунок 4.9. – Влияние $lg 1/1 - \alpha$ от времени (а) и lgK от $1/T$ при нейтрализации H_2SiF_6 с $Al(OH)_3$

Согласно $lg \frac{1}{(1-\alpha)}$ от времени (рис. 4.8а и 4.9а) видно, что прямые линии

имеет отрицательный наклон.

На графиках (рис. 4.8б и 4.9б), построенных согласно результатам исследования, видно, что все экспериментальные точки lgK от $1/T$, укладываются на прямую линию и по $k = tg\alpha$ найдена энергия активации, величина которой при разложении каолиновых глин с $NF = 37,81$ кДж/моль и при нейтрализации H_2SiF_6 с $Al(OH)_3 = 38,7$ кДж/моль и свидетельствуют о том, что процессы разложения каолиновых глин NF и нейтрализации H_2SiF_6 с $Al(OH)_3$ протекают в переходных областях.

Исходя из этого была рассчитана энергии активации процесса кристаллизации фторида алюминия, который составляет 44,42 кДж/моль и находится в кинетической области, которая соответствует литературным данным, что подтверждает кристаллизацию.

Таким образом, значения кинетических характеристик раскрывают механизм протекания процесса разложения каолиновых глинах плавиковой кислотой, нейтрализации оставшейся КФВК с гидроксидом алюминия и

кристаллизации полученного раствора фторида алюминия, что даёт возможность выбора оптимального режима осуществления данной технологии.

4.6 Разработка принципиальной технологической схемы комплексной переработки смеси КФВК и плавиковой кислот с применением глиноземсодержащих руд

Одним из основных компонентов производства криолита и фтористого алюминия является гидроксид алюминия, производимый способом Байера из высококачественных бокситов, запасы которых со временем истощаются. Поэтому одним из решением этой проблемы является переработка низкосортных глиноземсодержащих руд с применением фтористых соединений. Например, при разложении фосфорит и флюоритовых концентратов с серной кислотой образуется кремнефтористоводородная кислота, которая при хранении может оказаться причиной загрязнения окружающей среды. Также важно отметить, что на ООО «ТАЛКО Кемикал» при производстве плавиковой кислоты в качестве побочного продукта образуется смесь КФВК и плавиковой кислот.

Для подъема эффективности производства фтористых солей целесообразно использовать местное минеральное сырьё, переработка которого позволит частично заменить импортный гидроксид алюминия. Поэтому были проведены исследования по разработке технологии переработки смеси кислот с применением низкосортных алюмосодержащих руд. Следует отметить, что по результатам экспериментов разработана принципиальная технологическая схема получения фторида алюминия, криолита, аморфного оксида кремния и жидкого стекла при переработке смеси H_2SiF_6 и HF , (рис. 4.10).

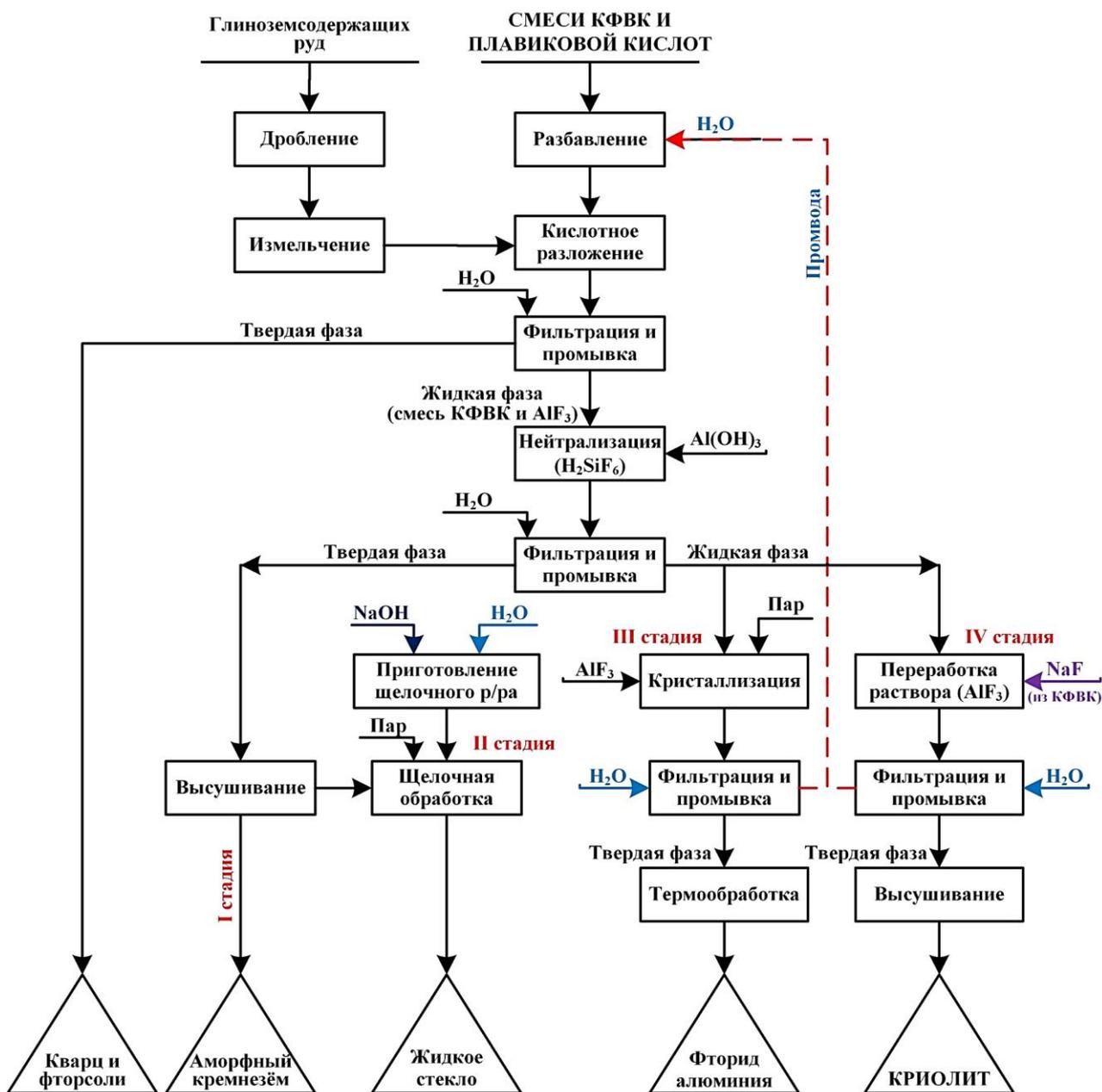


Рисунок 4.10. – Принципиальная технологическая схема комплексной переработки смеси КФВК и плавиковой кислоты с применением глиноземсодержащих руд

Важно дополнить, что по первой стадии идёт разложение глиноземсодержащих руд при температуре 85°C, продолжительностью 30 минут, при концентрации HF 7-8%. После протекания реакций разложения алюмосодержащих руд, пульпа фильтруется для отделения твердой фазы от жидкой и промывается водой до нейтральной среды. На второй стадии в оставшуюся КФВК добавляют гидроксид алюминия и получают раствор фторида алюминия и взвесь твердого чистого аморфного кремнезёма.

После окончания стадии разложения и нейтрализации полученный раствор, содержащий AlF_3 , переносился в реактор-кристаллизатор, снабженный пластиковой мешалкой и работающий в периодическом режиме (скорость вращения мешалки 60-70 об/мин). Также вводили «затравку» кристаллов AlF_3 от расчетного количества 40% при температуре 90°C . Для получения чистого фторида алюминия, который не содержит трех молекул кристаллизационной воды ($\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) необходима кальцинация при температуре от 500 до 550°C , при этом, чтобы не допустить гидролиз фторида алюминия при температуре $200\text{-}250^\circ\text{C}$ полученная масса предварительно сушится при $100\text{-}105^\circ\text{C}$ и далее производится дегидратация при температуре $500\text{-}550^\circ\text{C}$.

Также по четвертому этапу раствор фторида алюминия обрабатывают раствором фторида натрия, полученным из смеси H_2SiF_6 и HF , и осаждают криолит. Осажденный криолит фильтруют, повторно используют техническую воду для разбавления смеси кислот. Очищенный криолит сушат и транспортируют на производство.

ОБСУЖДЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диссертация посвящена физико-химическим и технологическим аспектам утилизации смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот, образующейся на ООО «ТАЛКО Кемикал». В качестве реагентов использованы бедные глинозёмсодержащие руды Таджикистана (каолиновые глины «Чашма-Санг», мусковит-ставролитовые сланцы «Курговад») и гидроксид алюминия для извлечения ценных соединений.

Фторид натрия востребован в алюминиевой промышленности для регулирования криолитового соотношения и синтеза криолита из растворов фторида или сульфата алюминия. Проведена термодинамическая оценка процесса его получения из смеси КФВК и плавиковой кислот с гидроксидом натрия.

Исследования в диапазоне 303–363 К показали, что процесс протекает самопроизвольно. Лабораторные эксперименты подтвердили двухстадийный механизм нейтрализации: на первой стадии взаимодействие КФВК с гидроксидом натрия приводит к образованию фторида натрия и метасиликата натрия.

На второй стадии метасиликат натрия гидролизуеться с образованием аморфного оксида кремния и гидроксида натрия. Оптимальные условия получения фторида натрия: температура 25 °С, время 15 минут, концентрация NaOH – 45%, обеспечивая степень извлечения более 93%. Химический анализ и РФА подтвердили соответствие продукта требованиям ГОСТ 4463-76, с чистотой 98,5%. По данным РФА, образец идентифицирован как виллиомит (PDF 36-1455).

Исследовано получение жидкого стекла из аморфного кремнезёма, образующегося при разложении смеси КФВК и плавиковой кислоты. Установлено, что растворимость диоксида кремния увеличивается с ростом температуры (25-90 °С), времени растворения (15-60 мин) и концентрации NaOH (5-25 мас%). Оптимальные параметры для корректировки силикатного модуля –

NaOH 10 масс. %, 90 °C, 60 мин.

Химический анализ показал, что жидкое стекло, полученное из аморфного кремнезёма, соответствует требованиям марок А и Б по ГОСТ 13078-81.

На основе лабораторных исследований разработана технологическая схема двухстадийной переработки смеси КФВК и плавиковой кислоты с гидроксидом натрия, обеспечивающая получение фторида натрия, аморфного кремнезёма и жидкого стекла.

Разработана технологическая схема нейтрализации смеси H_2SiF_6 и HF с NaOH для получения NaF и SiO_2 , с применением оборудования Совместного Технопарка ООО «ТАЛКО Кемикал» и ГУ «НИИМ» ОАО «ТАЛКО». На её основе рассчитаны технико-экономические показатели производства: себестоимость NaF из кислотной смеси более чем в 2 раза ниже импортного аналога, а стоимость побочного аморфного SiO_2 на мировом рынке достигает 5500 сомони (500 долларов США).

Производство фтористых солей требует импортного гидроксида алюминия, увеличивающего себестоимость. Для сокращения зависимости от импорта и расширения отечественного производства проведены исследования переработки бедных глинозёмсодержащих руд смесью H_2SiF_6 и HF. В лабораторных условиях изучен процесс разложения мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад» с получением фторида алюминия, аморфного кремнезёма и криолита.

Изучен химический состав мусковит-ставролитовых сланцев месторождения «Курговад» (масс. %): Al_2O_3 – 20,5; SiO_2 – 58,1; Fe_2O_3 – 8,4; K_2O – 4,6; Na_2O – 1,1; CaO – 1,5 и др. По данным РФА, основными минералами являются кварц (PDF 46-1045), мусковит (PDF 46-1311), ставролит (PDF 41-1484) и магнетит (PDF 89-950).

Разложение сланцев плавиковой кислотой (из КФВК) проходит в две стадии. На первой, при 85°C, 10% HF и 30 мин обработки, извлечение Al_2O_3 превышает 70%. После фильтрации осадок промывают до нейтральности. В твёрдом остатке содержится 83,2% SiO_2 , 4,5% Al_2O_3 , 3,4% Fe_2O_3 и 8,4% других

компонентов. РФА подтвердил наличие минералов: кварца, ралсонита, мусковита, хиратита и малладрита.

На втором этапе раствор КФВК, содержащий фторид алюминия, обработан гидроксидом алюминия, что позволило получить раствор фторида алюминия и осадок аморфного SiO_2 .

Оптимальные условия для выделения чистого SiO_2 : $85\text{ }^\circ\text{C}$, 15 мин обработки, обеспечивая извлечение более 94% с чистотой свыше 96%. Для кристаллизации фторида алюминия определены оптимальные параметры: введение «затравки» AlF_3 до 50% от стехиометрического, 180 мин реакции при $90\text{ }^\circ\text{C}$.

Фториды железа остаются в растворе, а после фильтрации и промывки чистота полученного AlF_3 превышает 97%. РФА прокаленного образца ($500\text{ }^\circ\text{C}$) подтвердил его соответствие ГОСТ 19181-78 (Алюминий фтористый технический).

Изучена кинетика разложения мусковит-ставролитовых сланцев Курговладского месторождения фтористым водородом, нейтрализации H_2SiF_6 гидроксидом алюминия и кристаллизации фторида алюминия.

Результаты показали, что энергия активации разложения сланцев HF составляет $39,73\text{ кДж/моль}$, а нейтрализации H_2SiF_6 с $\text{Al}(\text{OH})_3$ – $37,94\text{ кДж/моль}$, что подтверждает их протекание в переходной области. Энергия активации кристаллизации AlF_3 – $45,86\text{ кДж/моль}$, что свидетельствует о кинетическом характере процесса, соответствующем литературным данным.

Для синтеза криолита из растворов AlF_3 и NaF оптимальными условиями являются $65\text{-}85\text{ }^\circ\text{C}$ и 5-15 мин, обеспечивая степень извлечения свыше 95%.

Химический анализ подтвердил, что состав криолита, полученного из мусковит-ставролитовых сланцев Курговладского месторождения, соответствует стандартному криолиту и требованиям ГОСТ 10561-80.

Результаты РФА показали, что 14 из 15 обнаруженных пиков принадлежат криолиту, что доказывает эффективность технологии получения криолита из растворов фторида алюминия и натрия.

Таким образом, предложенная технология является экологически безопасной, экономически целесообразной и пригодной для применения в алюминиевом производстве.

По аналогии с переработкой мусковит-ставролитовых сланцев, была изучена технология разложения каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» смесью КФВК и плавиковой кислот для извлечения фтористых соединений.

Термодинамический анализ разложения каолина и гидроксида алюминия позволил оценить самопроизвольность реакции. Расчёты в диапазоне 303-363 К показали, что энергия Гиббса (ΔG^0) для всех реакций отрицательна, а тепловые эффекты увеличиваются, подтверждая термодинамическую возможность процесса.

Термодинамический анализ подтвердил, что разложение минералов каолиновых глин смесью КФВК и плавиковой кислот происходит самопроизвольно, а повышение температуры до 363 К ускоряет процесс.

Экспериментально установлено, что при 85°C, концентрации плавиковой кислоты 5-10% и времени 20-30 минут степень извлечения оксида алюминия из каолиновой глины превышает 80%. Далее пульпу фильтруют, промывают, а оставшуюся КФВК обрабатывают гидроксидом алюминия, получая AlF_3 и SiO_2 . Оптимальные условия второго этапа: 85 °C, 15 минут.

Аморфный кремнезём, полученный в процессе, применим в фармацевтике, производстве жидкого стекла и других областях.

После разложения каолиновых глин и нейтрализации остаточной H_2SiF_6 с $Al(OH)_3$ полученный раствор (с AlF_3 , FeF_3 и FeF_2) направляли в реактор-кристаллизатор с добавлением «затравки» кристаллов AlF_3 .

Оптимальные условия кристаллизации: «затравка» до 40% от стехиометрического, 180 минут, 90°C, что обеспечивало выход кристаллов AlF_3 более 85%. Фториды железа оставались в растворе после фильтрации.

Кальцинация кристаллического AlF_3 при 500-550 °C позволила получить продукт чистотой 98%. РФА подтвердил соответствие ГОСТ 19181-78, что

делает его пригодным для алюминиевого производства.

Из раствора AlF_3 и NaF был получен криолит при оптимальных параметрах: температура 65-85°C, время 5-15 минут, дозировка NaF – 100% от стехиометрии. В этих условиях степень извлечения криолита превышала 92%, а его состав (масс. %): Na – 31,6; Al – 12,1; F – 53,2.

При промывке криолита ($T:Ж = 1:3$) фториды железа (II и III) растворялись и переходили в фильтрат. РФА подтвердил соответствие продукта минералу криолиту (PDF 25-772), что делает его пригодным для алюминиевого производства.

Также была изучена кинетика разложения каолиновых глин, нейтрализации остаточной КФВК гидроксидом алюминия и кристаллизации раствора AlF_3 .

Анализ зависимости степени извлечения AlF_3 от температуры и времени показал, что с их увеличением выход фторида алюминия возрастает. Расчёты показали, что энергия активации разложения каолиновых глин HF составляет 37,85 кДж/моль, а гидроксида алюминия остаточной КФВК – 38,71 кДж/моль, что подтверждает протекание процессов в переходных областях.

Исследование кинетики кристаллизации AlF_3 выявило энергию активации 44,42 кДж/моль, что указывает на кинетический контроль процесса. Эти данные позволяют оптимизировать режимы технологии переработки.

На основе экспериментов разработана технологическая схема получения AlF_3 , криолита, аморфного SiO_2 и жидкого стекла из смеси КФВК, HF, глинозёмистых руд и $Al(OH)_3$.

ВЫВОДЫ

1. Минералогический и химический состав сырья. Проведен физико-химический анализ алюмосодержащих руд (каолиновых глин и мусковит-ставролитовых сланцев), установлено, что основными минералами являются каолинит, кварц, мусковит, ставролит и магнетит. Установлен химический состав смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот, производимой ООО «ТАЛКО Кемикал», в которой суммарное содержание кислот составляет: H_2SiF_6 – 25,3% и HF – 14,1% [1-А, 3-А, 5-А, 6-А, 7-А, 12-А, 13-А, 16-А].

2. Термодинамика и кинетика процессов. Установлено, что реакции разложения алюмосодержащего сырья смесью кремнефтористоводородной и плавиковой кислот протекают самопроизвольно. Рассчитаны термодинамические параметры процессов переработки, а также определены энергии активации ключевых стадий [2-А, 4-А, 14-А]:

- Разложение мусковит-ставролитовых сланцев (39,73 кДж/моль) и каолиновых глин (37,85 кДж/моль) фтористым водородом.
- Взаимодействие $\text{Al}(\text{OH})_3$ с H_2SiF_6 (37,94-38,71 кДж/моль).
- Кристаллизация раствора AlF_3 (44,42-45,86 кДж/моль).

3. Оптимизация параметров синтеза. Разработаны оптимальные условия получения фторида натрия, аморфного кремнезема и жидкого стекла [1-А, 9-А, 11-А, 15-А, 16-А]:

- Фторид натрия: 25°C, 15 мин, концентрация NaOH – 450 г/л, выход > 93%.
- Жидкое стекло: 90-95°C, 60 мин, концентрация NaOH – 10%, степень растворения SiO_2 > 95%.
- Проведен технико-экономический анализ технологии нейтрализации смеси кислот с гидроксидом натрия, показавший рентабельность производства фторида натрия и аморфного кремнезема с использованием существующего оборудования Совместного Технопарка.

4. Разложение мусковит-ставролитовых сланцев и каолиновых глин. Установлены технологические параметры переработки алюмосиликатного сырья [3-А, 6-А, 7-А, 13-А]:

- Разложение мусковит-ставролитовых сланцев: 80-85°C, 30 мин, HF – 6-7%.
- Разложение каолиновых глин: 80-85°C, 30 мин, HF – 6-7%.
- Взаимодействие H_2SiF_6 с $\text{Al}(\text{OH})_3$: 80-85°C, 15 мин, выход аморфного кремнезема > 95%, химическая чистота SiO_2 > 97-98%.

5. Кристаллизация фторида алюминия. Оптимизирован процесс кристаллизации AlF_3 : $90^\circ C$, 180 мин, дозировка затравочного порошка AlF_3 – 40-50% от массы, степень извлечения $>81-86\%$. Полученный продукт после прокаливания ($500-550^\circ C$) соответствует требованиям ГОСТ 19181-78 [2-А, 3-А, 4-А, 5-А, 13-А].

6. Получение криолита. Определены оптимальные параметры синтеза криолита из раствора NaF и AlF_3 : $65-85^\circ C$, 10-15 мин, дозировка NaF – 100% от стехиометрии, степень извлечения $> 90\%$. При промывке (Т:Ж = 1:3) удаляются фториды железа. Полученный продукт соответствует ГОСТ 10561-80 [3-А, 5-А, 6-А, 8-А, 12-А].

7. Разработка технологической схемы. Разработана и оптимизирована принципиальная технологическая схема комплексной переработки смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот с алюмосодержащими рудами, гидроксидами алюминия и натрия, обеспечивающая получение фторида натрия, аморфного кремнезема, жидкого стекла, фторида алюминия и криолита с высокой степенью извлечения [1-А, 3-А, 5-А, 6-А, 10-А, 15-А, 16-А].

Рекомендации по практическому использованию результатов

- Рекомендуется внедрить предложенные методы переработки смеси КФВК и плавиковой кислот на предприятиях, использующих местное глинозёмистое сырьё и гидроксид алюминия, для повышения эффективности получения целевых продуктов.
- Рекомендуется ООО «ТАЛКО Кемикал» для утилизации смеси кислот с гидроксидом натрия с целью получения фторида натрия, аморфного кремнезёма и жидкого стекла, улучшая экологическую обстановку.
- Результаты расчётов технико-экономических показателей переданы в ООО «ТАЛКО Кемикал», согласно которым себестоимость фторида натрия из смеси кислот более чем в два раза ниже стоимости импортного. Аморфный оксид кремния образуется как побочный продукт, цена которого на мировом рынке составляет около 5500 сомони (500 долларов США).
- Рекомендуется передать результаты исследований в ОАО «ТАЛКО», так как при переработке местного глинозёмистого сырья образуются фторсодержащие соли — основное сырьё для производства металлического алюминия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. 92769 Romania. Process and installation for the preparation of anhydrous fluorine hydride acid: C01B7/19, C01B7/19/ Gheorghiu Calin. Applicant: Gheorghiu Calin – № 19850120388 19851015, field. 15.10.1985; pub. 30.10.1987.
2. Пат. 1731724 СССР. Способ получения фтористого водорода: МнК:С01В7/19/ О.В. Афонин, С.Н. Гришин, В.П. Пищулин.; Заявитель и патентообладатель: СССР. – 4768351/26, заявл. 13.12.1989; опубл. 07.05.1992.
3. Pat. 5219551. USA. Process for preparing hydrogen fluoride: IC C01B 7/19 (20060101); C01B 7/00 (20060101); C01B 007/19; C01B 033/14 / Terasa; Kunihiro Nagita; Sadao Yokoyama; Kouichi Sanada; Yasuhiro Nagase; Michiomi Hirata; Suekazu. Applicant: Asahi Glass Company Ltd. – US 07/707,611, filed 30.09.1991, pub. 15.06.1993.
4. Пат. № 2287480. Российская Федерация. Способ и установка получения фтористого водорода: МПК С01В7/19 / Еремин О.Г., Ивенских Д.В.; заявитель и патентообладатель: Еремин, О.Г., Ивенских, Д.В. – 2005108279/15, заявл. 23.03.2005, опубл. 20.11.2006, Бюл. №16, – 2 с.
5. Пат. № 2226497. Российская Федерация. Способ получения фторида водорода: МПК С01В7/19 / Кольцов В.Ю., Коцарь М.Л., Синегрибов В.А., Середенко В.А., Кобзарь Ю.Ф., Крупин А.Г.; заявитель и патентообладатель: ГУП "Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии" – 2003101758/15, заявл. 21.01.2003, опубл. 10.04.2004.
6. Пат. № 2246444. Российская Федерация. Способ получения безводного фтористого водорода с низким содержанием мышьяка и диоксида серы: МПК С01В7/19 / Белоусов А.А., Варфоломеев Л.И., Григорьев И.А., Громов А.В., Кальк В.Р., Козлов Н.А.; заявитель и патентообладатель: ФГУП «Ангарский электролизный химический комбинат» - 2003117402/15, заявл. 10.06.2003, опубл. 20.02.2005.
7. Крысенко, Г.Ф. Изучение процесса сернокислотного разложения флюорита в присутствии диоксида кремния / Крысенко Г.Ф., Гордиенко П.С., Эпов Д.Г. // Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза

на его основе функциональных материалов: материалы науч. конф. Апатиты, 2008. Ч. 1. С. 107-110.

8. Раков, Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. – М.: Изд-во МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1990. – 162 с.

9. Исикава, Н. Фтор. Химия и применение / Н. Исикава, Ё. Кобаяси. //: пер с яп. М.: Мир, 1982 - 276 с.

10. Тураев, Н.С. Химия и технология урана / Н. С. Тураев, И. И. Жерин. - М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2006. – С. 357-365.

11. Fisher, G. Buss hydrofluoric Acid Technology and Plant ex CaF_2 / G. Fisher // Buss Group, Santa Eugenia. – 1994. – 13 p.

12. Маслов, А.А. Химическая технология фторида водорода: учебное пособие / А.А. Маслов, Н.С. Тураев, Р.В. Оствальд. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 109 с.

13. Кладиев, С.Н. Исследование процесса сернокислотного разложения флюорита в барабанной вращающейся печи/ Ю.Н. Дементьев, С.Н. Кладиев, В.П. Пищулин, Ю.В. Трухин // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – №3. – С. 104-106.

14. Туманов В.В., Островский С.В., Старостин А.Г. Сырьевая база фтора в России и других странах // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2015. – № 4. – С. 124–136.

15. Мельниченко, Е.И. Химическая доводка флюоритового концентрата ФФ-92 / Мельниченко Е.И., Эпов Д.Г., Лапташ Н.М., Полищук С.А. // XV Менделеевский съезд «Химические проблемы экологии»: Тез. докл. Минск. 1993. Т. 4. С. 124-125.

16. Наголов, Д.Г. Получение неорганических фторов при переработке фосфорных руд / Наголов Д.Г., Голубкова Н. Н., Кременецкая Е. В., Овчинников Г. Н. // Труды НИУИФ: сборник научных трудов. – М. : НИУИФ, 1991. С. 108–112.

17. Раков, Э.Г. Пирогидролиз неорганических фторидов / Э. Г. Раков, В. В.

- Тесленко. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 152 с.
18. Раков, Э.Г. Фториды аммония / Э.Г. Раков // Итоги науки и техники. Неорганическая химия. Том 15. – М.: ВИНТИ, 1988. – 155 с
19. Раков, Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов / Э. Г. Раков. – М.: Изд-во МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1990. – С.162
20. Pat. 101974025. China. Method for preparing tetraethoxysilane and anhydrous hydrogen fluoride from sodium fluosilicate: IC C01B7/19; C07F7/04 / Zongfan zhang; Xuesong Liang; Yong Xiao; Yabin Yang; Liqun Wu; Ruchun Wang. Applicant: Yunnan Chemical Res Inst – 201010504247.9, filed 13.10.2010, pub. 16.02.2011.
21. Pat. 101948114. China. Method for preparing tetraethoxysilane and anhydrous hydrogen fluoride from sodium fluosilicate acidified by sulfuric acid: IC C01B33/107; C01B7/19 / Zongfan Zhang; Xuesong Liang; Yong Xiao; Yabin Yang; Liqun WU. Applicant: Yunnan Chemical RES INST. – 201010504248.3, filed 13.10.2010, pub. 19.01.2011
22. Pat. 20110075516. South Korea. Method of ammonium bifluoride destruction and retrieving hydrogen fluoride form by-product gas of ammonium bifluoride destruction and apparatus therefore: IC C01B7/19 / Choi Kook Kyin. Applicant: Ks Enginerring CO LTD. – 20091228, filed 28.12.2009, pub. 06.07.2011.
23. Gromov, O.B. System researches “fluorides of alkaline metals – hydrogen fluoride”/ O.B. Gromov* // 1st International Symposium on Inorganic Fluorides: Chemistry and Technology, ISIF// Article in Procedia Chemistry 11 (2014) 30 – 34
24. Фосфатное сырье для производства минеральных удобрений: обз. информация / под. ред. А.И. Ангелова, П.П. Денисова. – М. НИИТЭХИМ, 1987. – 54 с.
25. Проблемы фосфатного сырья России: материалы Всероссийского симпозиума (Мелеуз, 16-17 сент. 1998). – Люберцы: 1998. – 86 с.
26. Яхонтова, Е.Л. Кислотные методы переработки фосфатного сырья. Яхонтова Е.Л., Петропавловский И.А. - М.: Химия, 1988. - 288 с.
27. Состояние сырьевой базы фосфатно-туковой промышленности: обзорн. инф. под ред. А.И. Ангелова. – М.: НИИТЭХИМ, 1980. – 40 с.

28. Классен, П.В. Исследование технологии фосфорных удобрений с использованием фосфатного сырья разных месторождений / П.В. Классен, Т.И. Завертяева // Труды НИУИФ. 1919-2004. – М.: ЛеЖе, 2004. – С. 158-174.
29. Шарипов Т.В. Переработка фосфоритов Каратау в фторсиликат натрия: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01. – Уфа, 2014. – 178 с.
30. Воробьев, Н.И. Технология фосфорных и комплексных удобрений // Минск: БГТУ, 2015. – 177 с.
31. Харламович, Г.Д. Концентрирование ЭФК, получаемой из фосфатов Каратау / Харламович Г.Д., Кузнецова Т.Л., Терентьев В.Б. // Хим. пром-сть. - 1985. - Т. 28. – 312 - С. 31 – 32.
32. Технология фосфорных и комплексных удобрений / под ред. С. Д. Эвенчика, А. А. Бродского. – М.: Химия, 1987. – 464 с.
33. Бабкин, В.В. Фосфорные удобрения России / В.В. Бабкин, А.А. Бродский. М.: ТОО «Агрохимпринт», 1995. – 464 с.
34. Ратобыльская, Л.Д. Обогащение фосфатных руд / Л.Д. Ратобыльская, Н.Н. Бойко, А.О. Кожевников. – М.: Недра, 1979. – 261 с.
35. Кармышов, В.Ф. Химическая переработка фосфоритов / В.Ф. Кармышов. М.: Химия, 1983. – 256 с.
36. Соболевский, В.Л. Разработка и исследование технологии комплексных удобрений на основе экстракционной фосфорной кислоты с утилизацией фтора: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01. – М., 1996. – 148 с.
37. Копылов, Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты / Б.А. Копылов. – Л.: Химия, 1981. – 224 с.
38. Особенности переработки различных видов фосфатного сырья в экстракционную фосфорную кислоту: обз. информация / под. ред. П.В. Классена, О.И. Куртеевой, Л.И. Самигуллиной и [др.]. – М. НИИТЭХИМ, 1987. – 34 с.
39. Копылев, Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. - Л.: Химии, 1981. - 224 с.
40. Бабкин, В.В. Распределение фтора и кремния при переработке ковдорского апатитового концентрата в дигидратном процессе получения ЭФК / В.В. Бабкин,

- Т.А. Соколова, Т.В. Зими́на, В.В. Коряков // Труды НИУИФ. – М.: Баз. лаб. НТИ, 1991. – Вып. 260. – С. 237-244.
41. Панов, В.К. Распределение фтора, кремния и фосфора в процессе концентрирования полугидратной экстракционной фосфорной кислоты, полученной из апатитового концентрата Хибинского месторождения / В.К. Панов, Л.Н. Архипова, Л.И. Коршунов [и др.] // Химическая промышленность. – 1983. – № 3. – С. 159-161.
42. Ляпунов, М.И. Разработка новых методов получения фтористого водорода и фторсолей / Ляпунов М.И., Шайдуров В.С. // VII Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов. – М., 1984. – С. 5–7.
43. Шпунт, Я. Физико-химические исследования взаимодействия фтористых соединений при кислотной переработке фосфатов / Я. Шпунт, О.В. Васильева // Труды НИУИФ. – М.: Лаб. НТИ, 1975. – Вып. 220. – С. 123-132.
44. Зайцев, В.А. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья / В.А. Зайцев, А.А. Новиков, В.И. Родин. – М.: Химия, 1982. – 246 с.
45. Dahlke, T. Production of HF from H_2SiF_6 / Dahlke T., Ruffiner O., Cant R. // SYMPHOS 2015 – 3rd International Symposium on Innovation and Technology in the Phosphate Industry. Procedia Engineering. – 2016. – Vol. 138. – P. 231-239.
46. Steen, I. Phosphorus availability in the 21st century / I. Steen // Phosphorous & Potassium. - 1998. - Issue No: 217. - pp. 25-31.
47. Хужамкулов, С.З. Разработка технологии обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты Центральных Кызылкумов с рециклом силиката натрия. Хужамкулов С.З., Асамов Д.Д., Бардин С.В., Мирзакулов Х.Ч. // Журнал «Химия и химическая технология» – Ташкент, 2008. № 4. – С. 41-45.
48. Яхонтова, Е.Л. Кислотные методы переработки фосфатного сырья / Е.Л. Яхонтова, И.А. Петроповловский. – М.: Химия. 1988. – 288 с.
49. Кочетков, С.П. Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты / С.П. Кочетков, Н.Н. Смирнов, А.П. Ильин // ГОУВПО Иван. гос. хим.-

технол. ун-т.- Иваново, 2007. 304с. ISBN 5-9616-0212-5.

50. Кочетков, С.П. Научные основы новых высокоэффективных процессов комплексной переработки фосфорсодержащего сырья: дис. ...докт. техн. наук. – Иваново: 2004. - 246 с.

51. Бушуев, Н.Н. Физико-химические основы влияния примесей фосфатного сырья в технологии фосфорсодержащих минеральных удобрений и чистых веществ: дис. ...докт. техн. наук. – М.: 2000. - 338 с.

52. Brahim Messnaoui, Tijani Bounahmidi Modeling of excess properties and vapor–liquid equilibrium of the system $\text{H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ Fluid Phase Equilibria Volume 237, Issues 1-2, 25 October 2005. - P. 77-85.

53. Гордиенко, П.С. Синтез реагентов для фторидных технологий / П.С. Гордиенко, В.А. Колзунов, В.А. Достовалов, Т.А. Кайдалова // Новые материалы и технологии: Мат-лы Российско-Китайского Симпозиума - Гуанчжоу (КНР), 2005.

54. Бабкин, В.В. / Фосфорные удобрения России // А.А., Бродский – М.: Маргус, 1995. – 464 с

55. Наркевич, И.П. Утилизация технологических фторсодержащих газов за рубежом / Наркевич И.П., Печковский В.В. // Москва: НИИТЭХИМ, 1982. - Вып. 7. - С. 33-55.

56. Накадзима, Т. Усовершенствованные неорганические фториды: синтез, характеристика и применение Т. Накадзима, Б. Жемвы, А. Трессо // Эльсевьер. – 2000. – С. 701.

57. Беспалов, А.В. Санитарная очистка фторсодержащих газов в производстве экстракционной фосфорной кислоты дигидратным способом / А.В. Беспалов, А.В. Михайлов, А.В. Цибульник и [др.] // Химическая промышленность. – 1991. – № 11. – С. 682-684.

58. Корбридж, Д. Фосфор: основы химии, биохимии, технологии. Пер. с англ. - М.: Мир, 1982. - 680 с.

59. Борисов, В.М. Обесфторивание экстракционной фосфорной кислоты / В.М. Борисов, Н.С. Малова, Г.И. Курапова / Химическая промышленность. –

1983. – № 1. – С. 25-28.

60. Górecki, H. J. (1994). Utilization of fluorine from phosphate fertilizer plants. *Pollut. Control Fertilizer Prod.*, 299–335.

61. Дормешкин, О.Б. Исследование процесса обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты комбинированным методом / Дормешкин О.Б., Гаврилюк А.Н. Мохорт М.С., Бышик А.А. // «Химическая промышленность сегодня», №6, 2024 - С. 19 - 28.

62. Самородов, Е.Г. Концентрирование и обесфторивание экстракционной фосфорной кислоты перегретым паром в аппарате распыливающего типа / Е.Г. Самородов, М.В. Лыков, Л.И. Коршунов // Труды НИУИФ. – М.: Лаб. НТИ, 1982. – Вып. 241. – С. 79-85.

63. Кочетков, С.П. Физико-химический аспект влияния примесей и интенсивного тепломассообмена на дегидратацию и дефторирование ЭФК / Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. [и др.]. // Хим. технология, 2005, №10, С. 41-47.

64. Бантов, Д.В. Изучение процесса обесфторивания фосфорной кислоты паровоздушной смесью и паром / Д.В. Бантов, Н.С. Богданова, Л. И. Коршунов и [др.] // Труды НИУИФ. – М.: Лаб. НТИ, 1981. – Вып. 238. – С. 136-142.

65. Можейко, Ф.Ф. Получение обесфторенной экстракционной фосфорной кислоты методом осаждения гексафторсиликатов / Можейко Ф.Ф., Шульга Н.В., Шевчук В.В. // Весцінац. Акадэміі навук Беларусі. Сер. Хім.навук, 2008, №1, С. 9-14.

66. Соколовский, А.А. Технология минеральных удобрений / А.А. Соколовский. – М.: Химия. 1988. – 288 с.

67. Евграшенко, В.В. Очистка газов в производстве диаммонийфосфата / В.В. Евграшенко, Г.А. Скворцов. Труды НИУИФ.1919-2004. – М.: Ле Же, 2004. – С. 330-332.

68. Гришин, И.С. Дефторирование экстракционной фосфорной кислоты с применением механохимически модифицированного активированного угля / Гришин И.С., Смирнов Н.Н., Кочетков С.П. // Экология и строительство., 2018,

№ 4, С. 4-10.

69. Кочетков, С.П. Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты: монография / Кочетков С.П., Смирнов, Н.Н., Ильин А.П., // ГОУВПО Ив. гос. хим.-технол. ун-т. - Иваново, 2007 г-304с.
70. Cheng, L. Research on a new process for preparing high-purity hydrofluoric acid from the by-product fluorosilicic acid in phosphate fertilizer / Cheng, L., Liu, H., and Zhang, X. // Henan Chem. Ind. (2019). 36, P. 29-31.
71. Борисов, В.М. Исследование процесса обесфторивания ЭФК методом отдувки / Борисов, В.М., Панов, В.К., Гриневич, А.В. [и др.]. // Хим. пром-сть. - 1982. – 311. - С. 663-666.
72. Гевара Оскар Мануэль. Очистка отходящих газов от соединений фтора в аппарате с подвижной дисковой форсункой. дис.....кан техн. наук Одеса - 1984. - с 155.
73. Гуторова, Л.А. Повышение эффективности теплоиспользования в промышленных аппаратах концентрирования ЭФК: автореферат дис. ...канд. техн. наук. - М.: МИХМ, 1985.
74. Mootz, D. The Crystalline Hydrates of Hexafluorosilicic Acid: A Combined Phase-Analytical and Structural Study / Mootz, D.; Oellers, E.J. // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. (1988). 559: P. 27-39. doi:10.1002/zaac.19885590103.
75. Плахотник, В.Н. Фториды вокруг нас / В.Н. Плахотник // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – С. 95-100.
76. Guendouzi, M.E. Hexafluorosilicate salts in wet phosphoric acid processes: properties of $X_2SiF_6 \cdot H_2O$ with $X = Na^+, K^+, \text{ or } NH_4^+$ in aqueous solutions at 353.15 K.J. / Guendouzi, M.E., Skafi, M., Rifai, A. // Chem. Eng. Data 61, P. 1728-1734 (2016).
77. Touré, A.O. Processes for working-up an aqueous fluosilicic acid solution / Touré A.O., Sambe F.M., Koita D., Diop C.G.M., Sock O. // S. Afr. J. Sci. 108, 5 (2012).
78. Тожиев, Р.Ж. Выбор оптимального абсорбента для очистки водородно-

- фтористого газа в роторно-фильтровальном аппарате и исследование эффективности аппарата / Тожиев Р.Ж. Исомиддинов А.С. Ахроров А.А. Сулаймонов А.М. // *Universum: технические науки*. 2021. 3(84)
79. Touré, A.O. Utilization of an aqueous fluosilicic acid solution for the production of soda aqueous solution and a mixture of calcium silicate and calcium fluoride / Touré, A.O., Sambe, F.M., Ndiaye, S., Diop, C.G.M. // *Phys. Chem. News* 60, -p. 105–112 (2011)
80. Arianpour, F. Characterization and Properties of Sodium Hexa-Fluorosilicate and its Potential Application in the Production of Sodium Fluoride / F. Arianpour, A.Ç. Arianpour, B. Aali// *Silicon* (2020). [org/10.1007/s12633-020-00755-0](https://doi.org/10.1007/s12633-020-00755-0)
<https://doi.org/10.1007/s12633-020-00755-0>
81. Marwan M. Batiha. The effect of reaction conditions on the precipitation of sodium hexafluorosilicate produced from waste hexafluorosilicic acid / M. Marwan.Batiha, Mohammad Al-Harashsheh. // *Polish Journal of Chemical Technology*, 2011, 13, 2. – pp.23-28. <https://doi.org/10.2478/v10026-011-0019-4>.
82. Becker, P. Phosphates and Phosphoric Acid / P. Becker. // New York, 1983. – 585p.
83. Хромов, С.В. Влияние примеси серной кислоты на процессы дефторирования ЭФК при отдувке в присутствии угольного адсорбента / Хромов С.В., Смирнов Н.Н., Кочетков С.П., Ильин А.П., Жохова Т.Н. // *Хим. технология*. – 2005. - № 1. - С. 18-22.
84. Богач, Н.И. Тепломассообменные процессы при концентрировании и дефторировании экстракционной фосфорной кислоты в двухфазной системе / Богач Н.И., Ковалев О.С., Сороко В.Е. // деп. в ОНИИТЭХИМ. – Черкассы, 1984.
85. Гевара Оскар Мануэль / Очистка отходящих газов от соединений фтора в аппарате с подвижной дисковой форсункой. дис.....кан техн. наук Одеса - 1984. - с 155.
86. Atochem, J.P.C. Fluorine compounds, inorganic, In: Gerhartz, W. (Ed.), Fifth Edition. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A–11. VCH Weinheim, Germany, 1988. pp. 332-337.

87. Habashi, F. Removal of fluorine from wet process phosphoric acid / Habashi, F., Farouk, A.T. // Separation Science and Technology 18 (5), 1983. P. 485-491.
88. Manoj Kumar. Precipitation of sodium silicofluoride (Na_2SiF_6) and cryolite (Na_3AlF_6) from HF / Manoj Kumar, M. Nani Babu // Hydrometallurgy 104 (2010) P. 304-307.
89. Кузнецов, В.А. Глобальный цикл соединений фтора в окружающей среде / Кузнецов В.А., Зайцев В.А., Макаров С.В. // В кн.: Тез.докл. УП Всесоюзного симпозиума по химии неорг. фторидов, г.Душанбе,1984,- М.: Наука, 1984, с.200.
90. Наркевич, Й.П. Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ. Наркевич Й.П., Печковский В.В. - М.: Химия, 1984, 240с.
91. Денисенко, А.И. Метода контроля и очистки промышленных выбросов различных производств от соединений фтора / Денисенко А.И., Маркин А.З., Кучма З.В. и др. // (Обзорн.инф-я. Сер. Промышленная и санитарная очистка газов). 1982, 62 с.
92. Иванов, С.П. Очистка газов от фтористых соединений при химической полировке стекла / Иванов С.П., Абионян С.В. // Пром. и санитарная очистка газов. - М.: химнефтемаш, 1985, 16 с.
93. Антошкина, М.Л. Неорганические фторсоединения, выпускаемые за рубежом и область их применения. Антошкина М.Л., Меркулов В.А. - Тр. УНИХИМ, 1982, в.53, с.9-23.
94. Пат. 55-18536. Япония. Способ обработки газовых выбросов, содержащих фтористый водород. Кавамура С.Х. Изобр. в СССР и за рубежом, 1980, в.16, №21.
95. Беляков, Б.П. Абсорбционные и адсорбционные методы очистки промышленных выбросов от фтористых соединений / Беляков Б.П., Денисенко А.И., Сашевская З.Г. и др. // (Обзорн. инф-я. Сер. Пром. и санитарная очистка газов). М.: ЦИНГИ химнефтемаш, 1985, 34 с.
96. А.с. 912642 СССР, МПК 7 С 01 В 33/10. Способ получения кремнефторидов натрия и калия из экстракционной фосфорной кислоты. В.А. Ромадина, В.П. Потапов, О.Ф. Петухов; – № 2955673-26; заяв. 08.07.80; опубл. 15.03.82, Бюл. №

10. – 3 с.

97. Митюшина, М.К. Очистка газов в производстве суперфосфорной кислоты / Митюшина, М.К., Коршунов, Л.И., Крайнев, Н.И. [и др.] // Хим. промышленность. - 1987. - №1. - С. 35-37.

98. Калиниченко, В.А. Коррозионная стойкость сталей и сплавов в фторокремниевой кислоте / В. Калиниченко, В. Петровская, Н. Богданова, В. Добролюбов // Химическая промышленность. – 1980. – № 12. – С. 94-95.

99. Добролюбов, В.В. Коррозионная стойкость сплава H54X22M7C4B4Л в среде кремнефтористоводородной кислоты / В.В. Добролюбов, М.И. Фишман // Химическая промышленность. – 1980. – № 2. – С. 369-371.

100. Уваров, Е.В. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей и сплавов в кремнефтористоводородной кислоте / Е.В. Уваров, В.А. Копылов // Хим. промышленность. – 1968. – № 1. – С. 44-45.

101. Позин, М.Е. Технология минеральных удобрений / М.Е. Позин. Изд.4-е, перераб. – Л.: Химия, 1974. – 370 с.

102. Pat. JP 57149816 Japan, C 01 B 33/10. Manufacture of sodium silicofluoride from waste gas containing fluorine/ I. Minoru, S. Kunio, S. Takeki; Mitsui Toatsu Chemicals. № 1981JP - 0032499; appl. 03.09.81; publ. 18.06.1996. – 5 p

103. А.с. 639812 СССР, МПК С 01 В 33/10. Способ получения кремнефторида натрия / А. Аширов, Е.А. Назаров; заявитель ЛенГипрохим. – № 2502905/23-26; заяв. 17.06.77; опубл. 30.12.78, Бюл. № 48. – 2 с.

104. Моргунова, Э.М. Получение кондиционных фтористых солей из КФВК, загрязненной двуокисью кремния / Э.М. Моргунова, А.С. Шубин, Т.И. Богун и др. // Химия и технология фтористых соединений: сб. тр. УНИХИМ. – Вып. 53. – Свердловск. – 1982. – С. 56-63.

105. А.с. 1028597 СССР, МПК С 01 В 33/10. Способ получения кремнефтористого натрия / А.С. Коробицын, Л.И. Голяков, Л.Г. Ширинкин и [др.]; – № 3327456/23-26; заяв. 02.06.81; опубл. 15.07.83, Бюл. № 26. – 4 с.

106. А.с. 1000396 СССР, МПК С 01 В 33/10. Способ получения кремнефтористого натрия / Э.М. Моргунова, Н.П. Окунцева, Л.И. Голяков и [др.];

- № 3340729/23-26; заяв. 06.07.81; опубл. 28.02.83, Бюл. № 8. – 2 с.
107. Pat. JP 8157207 Japan, C 01 B 33/10, C02F1/58. Production of sodium silicofluoride // Sh. Kazuya, Sh. Takeki, M. Kouji; Mitsui Toatsu Chem. Inc. № 1994JP – 0301994; appl. 06.12.1994; publ. 18.06.1996. – 5 p.
108. Недилько, В.И. Технологический процесс получения кремнефтористого натрия на Константиновском химическом заводе / В.И. Недилько, Л.Е. Круглова, Л.И. Бондаренко // Труды НИУИФ. – Вып. 261. – 1991. – С. 147-149.
109. Левин, Б.В. Состояние и перспективы производства неорганических соединений фтора в России / Б.В. Левин, В.И. Родин, И.Н. Громова. Труды НИУИФ.1919-2004. – М.: Ле Же, 2004. – С. 262-275.
110. Родин, В.И. Развитие промышленности неорганических фтористых соединений на базе фторсодержащих отходов производства минеральных удобрений и плавикового шпата / В.И. Родин, Н.Я. Рабинович // Труды НИУИФ. – Вып. 261. – 1991. – С. 5-16.
111. Васильева, В.Н. Тенденции патентования процессов получения неорганических фтористых солей / В.Н. Васильева, В.И. Родин, Т.Н. Горбунова // Труды НИУИФ. – М.: Баз. лаб. НТИ, 1991. – Вып. 261. – С. 17-33.
112. Богачов, Г.Н. Непрерывный метод получения кремнефтористого натрия / Г.Н. Богачов, Н.П. Окунцева, Э.А. Чазова и др. // Исследования по технологии неорганических соединений фтора: сб. тр. УНИХИМ. – Вып. 28. – Свердловск. – 1973. – С. 26-31.
113. Родин, В.И. Технология фтористых соединений на базе фтора фосфатного сырья: дис. докт. тех. наук: 05.17.01 / Родин Владимир Иосифович. – М., 1997. – 409 с.
114. Получение неорганических фторидов при переработке фосфатных руд: сб. науч. тр. Труды НИУИФ / – М., БОНТИ, 1988. – 369 с
115. Получение неорганических фторидов при переработке фосфатных руд: сб. науч. тр. Труды НИУИФ / – М., БОНТИ, 1991. – 238 с.
116. А.с 1680622 СССР, МПК С 01 В 33/10. Способ получения кремнефторида натрия / Л.И. Голяков, В.П. Орлов, В.Б. Ведерников и [др.]; – № 4685869/26; заяв.

03.05.89; опубл. 30.09.91, Бюл. № 36. – 4с.

117. А.с 566764 СССР, МПК С 01 В 33/10. Способ получения кремнефтористого натрия / Н.П. Окунцева, Г.А. Лопаткина, Э.М. Моргунова и [др.]; - № 2339413/26; заяв. 29.03.76; опубл. 30.07.77, Бюл. № 28. – 2с.

118. Черный, И.С. Влияние условий осаждения суспензии на качество кремнефторида натрия / И.С. Черный, Э.М. Моргунова, В.Н. Смелкова // Химия и технология фтористых соединений: сб. тр. УНИХИМ. – Вып. 53. – Свердловск. – 1982. – С. 97-100.

119. А.с. 1204562 СССР, МПК⁷ С 01 В 33/10. Способ получения кремнефторида натрия/ А.М. Загудаев, Г.А. Лопаткина, Л.Г. Ширинкин и [др.]; – № 3649546/23-26; заяв. 10.10.83; опубл. 15.01.86, Бюл. № 2. – 3с

120. А.с. 859293 СССР, МПК⁷ С 01 В 33/10, В 01 D 53/14. Способ получения кремнефторида натрия / Д.В. Бантов, Н.С. Богданова, В.А. Тарасов и [др.]: – № 2801660/23-26; заяв. 18.07.79; опубл. 30.08.81, Бюл. № 32. – 2с.

121. А.с. 1428694 СССР, МПК⁷ С 01 В33/10. Способ получения кремнефторида натрия / А.С. Коробицын, Л.И. Поляков, А.М. Загудаев, И.И. Шишко; – № 4029229/23-26; заяв. 26.02.86; опубл. 07.11.88, Бюл. № 37. – 2с.

122. Пат. 2024429 Российская Федерация, МПК⁷ С 01 В 33/10. Способ получения кремнефтористых солей/И.Н. Громова, Л.Е. Потреба, А.Н. Максютенко и [др.]; заявитель и патентообладатель Череповецкое ОАО «Аммофос». – № 4903173/02; заяв. 18.01.91; опубл. 15.12.94. Бюл. № 20. – 4с

123. Соколова, Г.А. Разработка и внедрение гибкой технологии получения фтористых солей при переработке фосфатного сырья / Г.А. Соколова, В.В. Бабкин, Т.А. Коровина [и др.] // Хим. пром. – 1986. – № 7. – С. 403-405

124. Орлов, В.П. Получение кремнефтористого натрия по бессточной схеме / В.П. Орлов, Н.Н. Шишко, Э.М. Моргунова и [др.] // Химия и технология. фтористых соединений: сб. тр. УНИХИМ. – Вып. 45. – Свердловск. – 1977. – С. 11-13.

125. Орлов, В. Исследование процесса сушки некоторых неорганических веществ в псевдооживленном слое на инертных частицах / В. Орлов, Г. Сахаров,

- И. Сироткина, И. Стрежнева // Химия и техн. фтористых соединений: сб. тр. УНИХИМ. – Вып. 54. – Свердловск. – 1978. – С. 89-93.
126. А.с. 1084246 СССР, МПК⁷ С 01 В 33/10. Способ получения кремнефтористого натрия / В.П. Орлов, И.И. Шишко, Э.М. Моргунова и [др.]; – № 3487907/23-26; заяв. 01.06.82; опубл. 07.04.84, Бюл. № 13. – 4с.
127. А.с. 806602 СССР, МПК⁷ С 01 В 33/10. Способ получения гексафторсиликатов щелочных металлов / Ю.А. Теплов, В.Ф. Пономарев, Н.И. Мелихов; – № 2440804/23-26; заяв. 04.07.77; опубл. 23.02.81, Бюл. № 27. – 2с.
128. Пат. 2226502 Российская Федерация, МПК С 01 В 33/10. Способ получения кремнефторида натрия /В.А. Ольшанский, А.Г. Крупеня, В.В. Лазарчук; заявитель и патентообладатель ФГУП «Сибирский хим. комб.». – № 2002119988; заяв. 22.07.02; опубл. 10.04.04. Бюл. № 10. – 4 с.
129. Исикава, Нобуо. Фтор. Химия и применение // Нобуо Исикава, Есиро Кобаяси. Пер. с яп. М.В. Поспелова под ред. А.В. Фокина. – М.: Мир, 1982. – 286 с.
130. Наимов, Н.А. Физико-химические аспекты сульфатизации глинозёмсодержащих руд Таджикистана // дис. на соискание учёной степени кандидата технических наук. Душанбе – 2019 г. – С. 138.
131. Римкевич, В.С. Изучение процессов фторидной переработки кианитовых концентратов / В.С. Римкевич, И.В. Гиренко, А.А. Пушкин // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. Вып. 10. – С. 1511-1518.
132. Элиана Дж. Пинна. Гидрометаллургическое извлечение Al и Si из каолиновых глин / Элиана Дж. Пинна, Даниэла С. Суарес, Густаво Д. Росалес, Марио Умберто Родригес // Metallurgia и материалы. Межд. англ жур., Ouro Preto, 70(4), 451-457, oct. dec. 2017.
133. Ёров, З.Ё. Минерально – сырьевая база химико – металлургической промышленности Таджикистана / З.Ё. Ёров, Ш.О. Кабиров, А. Муродиён, Н.М. Сироджев // Издательство: “Мега Басым”, Стамбул, Турция. – 413 с.

Список публикаций по теме диссертации

- [1-А]. **Сатторов, С.А.** Исследование и разработка технологии получения фторида натрия, аморфного кремнезёма и жидкого стекла из смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот / Н.А. Наимов, С.А. Сатторов, У.М. Мирсаидов [и др.] // Вестник таджикского национального университета, Серия естественных наук, 2024, №1, С. 146-155.
<https://doi.org/10.62965/tnu.sns.2024.1.13>
- [2-А]. **Сатторов, С.А.** Кинетика разложения мусковит-ставролитовых сланцев и гидроксида алюминия смесью кремнефтористоводородной и плавиковой кислот / С.А. Сатторов, Н.А. Наимов, У.М. Мирсаидов, К.Дж. Суяриён [и др.] // Вестник технологического университета. 2024. Т.27, №6, стр. 18-23. DOI10.55421/1998-7072_2024_27_6_18.
- [3-А]. **Сатторов, С.А.** Технология комплексной переработки побочного продукта производства плавиковой кислоты с каолиновой глиной месторождения «Чашма-Санг» / С.А. Сатторов, Н.А. Наимов, А. Муродиён, Х. Сафиев, У.М. Мирсаидов // Доклады НАН Таджикистана, Том 67, №1-2, 2024, С.95-103.
- [4-А]. **Сатторов, С.А.** Термодинамика процесса разложения каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг» смесью кремнефтористоводородной и плавиковой кислот / С.А. Сатторов, Н.А. Наимов, А. Муродиён, К.Дж. Суяриён, У.М. Мирсаидов // Доклады Национальной академии наук Таджикистана, 2024, том 67, №9-10, с. 469-476.
- [5-А]. Раджабзода, Н.Х. Технология комплексной переработки смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот – побочного продукта производства плавиковой кислоты / Н.Х. Раджабзода, С.М. Шокаримов, Н.А. Наимов, Р.С. Рафиев, **С.А. Сатторов** // Вестник технологического университета. 2024. Т.27, №8, стр. 87-94, DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_8_87.
- [6-А]. Наимов, Н.А. Физико-химические аспекты технологии получения криолита из каолиновых глин месторождении «Чашма-Санг» и его опытное испытание / Н.А. Наимов, Х. Сафиев, У. Мирсаидов, А. Муродиён, Г.

Аминджони, **С.А. Сатторов** // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки, 2024, № 6 (117), С. 88-102. EDN: ACLYGP.

[7-А]. **Сатторов, С.А.** Изучение процесса разложения каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» плавиковой кислотой состава КФВК / С.А. Сатторов, Н.А. Наимов [и др.] // Материалы международной научно-методическая конференция на тему: «Прогресс наука химия, технология и экология» посвященной 20-летию образования кафедры «Химической технологии и экологии» и «Двадцатилетию изучения и развития естественно-математических и точных дисциплин в области науки и образования», - Душанбе, - С. 46-48.

[8-А]. **Сатторов, С.А.** Исследование процесса получения криолита из растворов фторидов натрия и алюминия / С.А. Сатторов, Н.А. Наимов, У. Мирсаидов [и др.] // Сборник материалов Международной научно-практической конференции «Химическая, биологическая, радиационная и ядерная безопасность: достижения, проблемы и будущие перспективы» - Душанбе, 2023. - С.178-182.

[9-А]. **Сатторов, С.А.** Исследование технологии получения фторида натрия и кремнегеля из смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот / С.А. Сатторов, Н.А. Наимов, У. Мирсаидов [и др.] // там же. - С. 182-186.

[10-А]. **Сатторов, С.А.** Разработка принципиальной технологической схемы производства фторида натрия, кремнегеля и жидкого стекла / С.А. Сатторов, Н.А. Наимов, С.М. Шокаримов, Х.А. Мирпочаев // там же. - С. 186-189.

[11-А]. **Сатторов, С.А.** Технология получения жидкого стекла из аморфного кремнезёма, полученного гидролизом раствора метасиликата натрия / С.А. Сатторов, Н.А. Наимов, Р.С. Рафиев, У. Мирсаидов [и др.] // Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной памяти академика НАНТ, доктора химических наук, профессора Сафиева Хайдара на тему: «Развитие новых направлений в химии и химической технологии», - Душанбе, (26 октября 2023г.). - С. 15-19.

[12-А]. **Сатторов С.А.** Исследование технологии получения криолита из раствора алюмокалиевых квасцов, полученных сульфатизацией мусковит-

ставролитовых сланцев Курговадского месторождения / Аминджони Г., Наимов Н.А., Рафиев Р.С., Иброхимзода Ф.Д., Сатторов С.А., Сафиев Х. // там же. - С. 23-28.

[13-А]. **Сатторов, С.А.** Получение фторида алюминия из мусковит-ставролитовых сланцев при утилизации смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот / С.А. Сатторов, Н.А. Наимов, Г. Аминджони, С.М. Шокаримов // Материалы международной научно-практической конференции на тему “Роль химии и химической промышленности в ускоренной индустриализации страны”, посвященная провозглашению 2020-2040 годов “Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования”, Душанбе, 24 мая 2024 г. - С. 121-125.

[14-А]. **Сатторов, С.А.** Кинетика разложения мусковит-ставролитовых сланцев и гидроксида алюминия смесью кремнефтористоводородной и плавиковой кислот / С.А. Сатторов, Н.А. Наимов, А. Муродиён [и др.] // там же. - С. 106-111.

[15-А]. Малый патент Республики Таджикистан №ТJ 1482. Способ комплексной переработки смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот / Раджабзода Н.Х. Мирсаидов У., Наимов Н.А., Муродиён А., **Сатторов С.А.** [и др.] // МПК C01D 3/02. C03C 3/4, №2301904; заявл. 01.12.2023; зарегистрировано 4.04.2024, Бюл.206, 2024. -4с.

[16-А]. Малый патент Республики Таджикистан №ТJ 1531. Способ комплексной переработки побочного продукта производства плавиковой кислоты / Раджабзода Н.Х., Наимов Н.А., Мирпочаев Х.А., Шокаримов С.М., **Сатторов С.А.** [и др.] // МПК C01D 3/02. №22401946; заявл. 04.04.2024; зарегистрировано 04.09.2024, Бюл. 210, 2024, -5с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

«Согласовано»

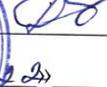
Директор ГУ «НИИМ»
ОАО «ТалКо»

 Х. Сафиев
«22» 06 2022г.



«Утверждаю»

Генеральный директор
ОАО «ТалКо»

 А. Хомидзода
«06» 06 2022г.



АКТ

**о выпуске и испытании опытной партии жидкого стекла,
полученного из кремнегеля**

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе: от ОАО «ТалКо» – начальник цеха огнеупорных и строительных материалов (ЦОСМ) Норбеков Ш.Р., и.о. начальника лаборатории производства обожжённых анодов ЦЗЛ Вохидова М., от ГУ «НИИМ» ОАО «ТалКо» – заместитель директора по внедрению-главный инженер Мирпочаев Х.А., заместитель директора по научной работе Наимов Н.А., зав. лабораторией экологических исследований и переработки промышленных отходов (ЛЭИ и ППО) Ахмадшоев И.Ш., главный научный сотрудник лаборатории переработки местного глинозём- и углеродсодержащего сырья (ЛПМГ и УС) Рузиев Дж.Р., заместитель начальника отдела внедрения инновационных технологий (ОВИТ) Усмонов Х.Х., инженер-технолог (ОВИТ) Джуракулов А.М., инженер-технолог ЛПМГ и УС Каримов Н.М., инженер-технолог ЛЭИ и ППО Сатторов С.А., инженер-технолог ЛЭИ и ППО Шокаримов С.М., составили настоящий акт о выпуске опытной партии жидкого стекла из кремнегеля, полученного из смеси КФВК и плавиковой кислоты и его испытании на огнеупорность в цехе огнеупорных и строительных материалов ОАО «ТалКо».

В период с 11.04 по 22.04.2022г. в лабораторных условиях из смеси КФВК и плавиковой кислоты при взаимодействии с гидроксидом алюминия получили примерно 600 г кремнегеля и из него – более 2 кг жидкого стекла. Химический анализ полученного продукта был проведен в лаборатории производства обожжённых анодов ЦЗЛ ОАО «ТалКо» со следующими результатами: силикатный модуль – 2,91; плотность (ρ) – 1,41 г/см³; процентное содержание SiO₂ – 29,5; процентное содержание Na₂O – 9,5.

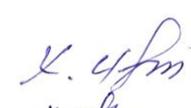
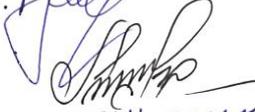
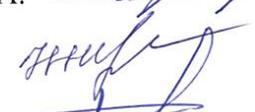
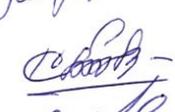
Полученное жидкое стекло соответствует требованиям к жидкому стеклу марок А и Б по ГОСТ 13078-81, а также заводской ТИ 117-05-20.

Также в период с 24.05 по 01.06.2022г. в ЦОСМ провели испытание огнеупорности полученного жидкого стекла в качестве связующего огнеупорного бетона. Состав шихты состоял из 50% мертеля и 50% жидкого стекла согласно ТИ 065-03-21. Далее по первому опыту, огнеупорный кирпич замочили в приготовленном растворе и уложили его на другой кирпич.

По второму опыту на первый кирпич уложили раствор толщиной 4 мм, на который положили второй кирпич. Аналогичным образом провели испытания с применением заводского жидкого стекла. Образцы в период с 25.05 по 01.06.2022г. обожгли в туннельной печи ЦОСМ при температуре около 1100-1200 °С.

По результатам испытаний можно сделать вывод, что полученное опытное жидкое стекло из кремнегеля ничем не отличается от заводского жидкого стекла и может быть рекомендовано при приготовлении связующего огнеупорного цемента для нужд цеха капремонта электролизёров ОАО «ТалКо».

Подписи:

Норбеков Ш.Р.		Усмонов Х.Х.	
Вохидова М.		Джуракулов А.М.	
Мирпочаев Х.А.		Каримов Н.М.	
Наимов Н.А.		Сатторов С.А.	
Рузиев Дж.Р.		Шокаримов С.М.	
Ахмадшоев И.Ш.			

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин Сатторов С.А.

Является автором изобретения Способ комплексной переработки смеси
кремнефтористоводородной и плавиковой кислот

На изобретение выдан малый патент №ТJ 1482

Патентообладатель ГУ "НИИМ" ОАО "ТАЛКО"

Страна Республика Таджикистан

Соавторы Раджабзода Н.Х., Мирсаидов У., Наимов Н.А., Муродиён А.,
Ахмадшоев И.Ш., Аслонов А.А., Шокаримов С.М., Амиджони Г.

Приоритет изобретения 01.12.2023

Дата подачи заявления 01.12.2023

Заявление № 2301904

Зарегистрировано в Государственном реестре 4 апреля 2024
изобретений Республики Таджикистан

Малый действителен с 1 декабря 2023 г. по 1 декабря 2033 г.
Патент

Настоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот,
установленных действующим законодательством



РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Сатторов С.А.**

Является автором изобретения **Способ комплексной переработки побочного
продукта производства плавиковой кислоты**

На изобретение выдан малый патент №ТJ **1531**

Патентообладатель **ГУ "НИИМ" ОАО "ТАЛКО"**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Раджабзода Н.Х.; Наимов Н.А.; Мирпочаев Х.А.; Шокаримов
С.М.; Аминджони Гиёсиддин.; Рафиев Р.С.**

Приоритет изобретения **04.04.2024**

Дата подачи заявления **04.04.2024**

Заявление № **2401946**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан **04 сентября 2024**

Малый действителен с **04 апреля 2024** г. по **04 апреля 2034** г.
Патент

Настоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот,
установленных действующим законодательством



«Согласовано»
Директор ГУ «НИИМ»
ОАО «ТАЛКО»
Н.А. Наимов
2 2024г.

«Утверждено»
Генеральный директор
ООО «ТАЛКО Кемикал»
Дж. Дж. Хайдаров
«25» 2024г.

**ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИИ
ПЕРЕРАБОТКИ СМЕСИ КРЕМНЕФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ И
ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТ С ПОЛУЧЕНИЕМ ФТОРИДА НАТРИЯ И
АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЁМА
(С использованием имеющегося оборудования Совместного Технопарка
ООО «ТАЛКО Кемикал» и ГУ «НИИМ» ОАО «ТАЛКО»)**

ДУШАНБЕ – 2024

Как видно из таблицы 5, с использованием существующего оборудования Совместного Технопарка ООО «ТАЛКО Кемикал» и ГУ «НИИМ» ОАО «ТАЛКО» можно производить более 6 тыс. т/г фторида натрия и 900 т/г аморфного оксида кремния. Годовая экономическая эффективность этой технологии составляет более 54 млн сомони (4млн долларов США) соответственно.

Как было упомянуто ранее, согласно проекту при максимальном функционировании предприятия «ТАЛКО Кемикал» образуется более 4 тыс. т смеси кислот (КГСФ-25%) в год. Таким образом, при внедрении данной технологии в производство Совместный Технопарк имеет возможность переработать более 8 000 т смеси кислот. В этом случае исключается опасность воздействия смеси кислот на окружающую среду.

Фторид натрия применяется как компонент флюсов для очистки и покрытия расплавленных металлов, как лекарственное средство в фармацевтической промышленности, как реагент при синтезе фреонов, в производстве стекла, эмалей, керамики, жаропрочных материалов, в производстве кислотоупорных цементов, а также в процессе производства алюминия электролизом для корректировки криолитового отношения.

Таким образом, технология производства фторида натрия и аморфного оксида кремния проста и незатратна, а внедрение её в производство даёт возможность создать новые рабочие места. Нейтрализация смеси КФВК и плавиковой кислоты осуществляется экологически эффективно и экономически выгодно.

От ГУ «НИИМ» ОАО «ТАЛКО»

Зам. директора по научной работе,
д.т.н. А. Ширин Муроидён А.Ш.

Зав. лаборатории ЭИ и ППО

Собир Шокаримзода С.М.

Главный бухгалтер

Насимов Хонов Дж.А.

От ООО «ТАЛКО Кемикал»

Зам. генерального директора по
производству

Сидов Саидов К.А.

Начальник планово-экономического
отдела

Зулфияев Зулфияев Б.Ю.