

На правах рукописи

Медянкина Ирина Сергеевна

**ФОРМИРОВАНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ФАЗ
В ОКСИДНО–ФТОРИДНЫХ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ**

1.4.4 Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2024

Работа выполнена в лаборатории химии гетерогенных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН)

- Научный руководитель: **Пасечник Лилия Александровна**
кандидат химических наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт химии твердого тела Уральского
отделения РАН, ведущий научный сотрудник
- Официальные оппоненты: **Волкович Владимир Анатольевич**
кандидат химических наук, доцент,
Физико-технологический институт ФГАОУ ВО
«Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина», доцент
- Шуняев Константин Юрьевич**
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт металлургии Уральского отделения
РАН, главный научный сотрудник
- Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки «**Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»**

Защита состоится «24» октября 2024 г. в _____ ч. на заседании диссертационного совета 24.1.149.01 (Д 004.004.01) на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН) по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, Зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке Уральского отделения РАН и на сайте ИХТТ УрО РАН: <http://www.ihim.uran.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук

Л.А. Пасечник

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Соединения кремния – второго по распространенности элемента в природе незаменимы во всех сферах деятельности человека – от металлургии и керамики до электроники и пищевой промышленности. От области применения зависит необходимая форма кремния – металлический или в виде оксида, а также чистота – от высокочистого электронного или медицинского качества до технического. Сегодня промышленность может выбирать наиболее богатое по кремнию сырье – кварциты, пески, перлит, нефелин, обсидиан. Для традиционного сырья отработаны два основных метода – спекание со щелочами и кислотный, которые требуют высокое качество сырья, высокие температуры и большой расход реагентов. Для переработки бедного по кремнию сырья, в том числе, техногенных отходов эти методы не подходят. Высоким содержанием кремния отличаются пиро/гидрометаллургические шлаки, шламы, золы, отходы обогащения, которые зачастую являются многокомпонентными оксидными системами. Так в отвалах Качканарского горно-обогатительного комбината и на шламовых полях двух алюминиевых заводов Урала скопилось более 1,5 млрд. и 600 млн. тонн соответственно кремнеземсодержащих тонкоизмельченных отходов. Извлечение лишь одного ценного компонента из комплексных руд приводит к неуклонному росту объемов техногенных месторождений. Поэтому существует необходимость создания таких химических технологий, в которых количество отходов минимально, а реагенты могут быть регенерированы и использованы многократно. Кроме того, зачастую заключенные в силикатных минералах ценные компоненты остаются инертными в известных кислотных методах. Таким образом, разрушение кремнеземсодержащей составляющей, представляющее определенные трудности, является актуальной задачей. Одновременно решаются вопросы расширения номенклатуры конечных продуктов переработки минерального сырья, которые востребованы в современных технологиях.

Для разложения кремнийсодержащих систем особый интерес представляет использование фторидов аммония, что позволяет перевести кремний в комплексный фторосиликат аммония, обладающий низкой температурой возгонки и высокой растворимостью в водных растворах. В работах Э.Г. Ракова, Н.М. Лапташ, Е.И. Мельниченко, А.Н. Дьяченко, В.С. Римкевич, Софронова В.Л., О.А. Ожерельев и др. авторов из таких организаций, как РХТУ им. Д.И. Менделеева, НИ ТПУ, ИХ ДВО РАН и СТИ НИЯУ МИФИ активно исследуется сублимационное отделение фторидов (кремния и титана) и выделение редкоземельных металлов из природных минералов (кварцитов, циркона, бадделеита, ильменита и др.), а отходов и концентратов, содержащих более 60-70% целевого элемента. При этом отсутствуют сведения о фторировании многокомпонентных оксидных систем с низким содержанием кремнезема и условиях разделения продуктов, в том числе гидрохимическим методом, а также о свойствах получаемого аморфного кремнезема.

Диссертационная работа является составным элементом исследований, проводимых в ИХТТ УрО РАН в рамках тем НИР «Разработка методов синтеза новых неорганических соединений и сплавов на основе рассеянных редких металлов из продуктов комплексной переработки шламовых отходов цветной и черной металлургии» (гос. рег. № 0397-2015-0024) и

«Физикохимия гетерогенных превращений в ресурсосберегающих химико-технологических процессах и сорбционном извлечении радионуклидов» (гос. рег. № А19-119031890028-0). Кроме того, об актуальности проводимых исследований свидетельствует поддержка работы грантом УрО РАН № 15-11-3-20 «Физико-химическое обоснование технологий рециклинга техногенных отходов переработки бокситов и медных руд Урала с получением кремнийсодержащего и полиметаллического концентратов».

Целью диссертационной работы является разработка физико-химических основ селективного выделения аморфного SiO_2 в реакциях фторирования кремнийсодержащих многокомпонентных систем.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

1. Термодинамическое моделирование и определение направления химических превращений оксидных и силикатных систем в присутствии гидрофторида аммония;
2. Определение механизма взаимодействия оксидов металлов в составе многокомпонентных систем с NH_4HF_2 при твердофазном и гидрохимическом процессах;
3. Определение кинетических закономерностей выделения кремния в виде комплексного фторида $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$;
4. Разработка и оптимизация условий получения аморфного SiO_2 с развитой удельной площадью поверхности и функциональных материалов на его основе.

Научная новизна работы:

1. Впервые изучены реакции взаимодействия гидрофторида аммония с многокомпонентными оксидными системами в составе техногенных отходов (красные шламы (КШ) глиноземных заводов и отходы обогащения низкотитанистых ванадий содержащих титаномагнетитов хвосты мокрой магнитной сепарации (ХММС)), содержащих сложные силикаты Na, Ca, Mg и Al и оксиды железа (III), кальция и алюминия. Показана термодинамическая вероятность и экзотермичность прямых реакций гидрофторирования сложных соединений $\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$.
2. Установлено снижение (на 30–50°C) температур синтеза и разложения фторидов алюминия и железа (III) и возгонки фторосиликата аммония в присутствии в системах оксидов активно взаимодействующих металлов – щелочного (Na) или щелочноземельного (Ca), а также формирование при температурах выше 400 °C двойных и тройных фторидов: $\alpha\text{-CaAlF}_5$, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$, Na_3AlF_6 .
3. Впервые изучена кинетика гидрохимического извлечения кремния в растворы гидрофторида аммония из силикатной системы на основе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. Установлено, что в модели «сжимающейся сферы» процесс растворения кремния имеет смешанный механизм, скорость которого лимитируется химическим взаимодействием и скоростью переноса реагента через слой нерастворимых продуктов, образующихся на поверхности твердых частиц минералов.
4. Разграничены области выделения аморфного кремнезема при нейтрализации аммиаком кремнефторидного раствора, полученного растворением в воде возгона $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ или гидрохимическим комплексованием кремния из силикатов растворами гидрофторида аммония. Показано, что гидролитическое разложение раствора 8–10 масс. % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ до

pH=8–9 при температурах 25–50 °C позволяет получить после отделения и сушки высокодисперсный SiO₂ с содержанием примесей не более 1–2 %.

5. На основе выделенного аморфного SiO₂ разработаны способы синтеза составов, содержащих в качестве функциональных соединений CaSiO₃, Co₂SiO₄, CoAl₂O₄ и Co₃(Si₂O₅)₂(OH)₂; оценены структурные и физико-химические характеристики.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость работы заключается в получении данных о реакционной способности фаз, влиянии состава системы на последовательность фазообразования, состав и структуру образующихся фторидов или оксидов, что способствует разработке методов разделения многокомпонентных систем и синтеза неорганических материалов заданного состава и набора функциональных свойств. Результаты фторирования оксидных минералов, как в твердой фазе, так и гидрохимическим выщелачиванием с селективным извлечением и осаждением соединений кремния из фторидных растворов будут востребованы при разработке и оптимизации способов переработки и полной утилизации кремнийсодержащих многокомпонентных систем, в том числе техногенных отходов. Аморфный кремнезем, полученный путем фторирования при низких энергозатратах, с регенерацией фторирующего агента, соответствует ГОСТ 14922-77.

Полученные оригинальные результаты о выявленных закономерностях процессов и морфологических особенностях синтезированных веществ могут быть использованы в учебных курсах и методических разработках по физической химии, методам исследования веществ и материалов, материаловедению, найти применение в работах других исследователей.

Практический интерес результаты работы могут представлять для предприятий – производителей кремнеземсодержащих отходов и полупродуктов для расширения номенклатуры сырьевых материалов, технологических приемов их переработки и ассортимента производимой кремнеземсодержащей продукции.

Положения, выносимые на защиту:

1. Термодинамика и особенности фазообразования в оксидных и силикатных системах в присутствии NH₄HF₂ в области температур от 25 до 500 °C.
2. Кинетика и механизм гидрохимического извлечения кремния из силикатной системы на основе CaMgSi₂O₆ растворами NH₄HF₂. Результаты математического моделирования гидрохимического процесса и степень извлечения кремния в зависимости от концентрации NH₄HF₂, температуры и продолжительности.
3. Оценка влияния состава сырья, количества реагентов (NH₄HF₂, NH₄OH), продолжительности и температуры процессов на выход и состав кремнийсодержащих продуктов при получении (NH₄)₂SiF₆ и аморфного SiO₂.
4. Условия синтеза и свойства высокодисперсного кремнезема и функциональных составов, содержащих CaSiO₃, Co₂SiO₄, CoAl₂O₄ и Co₃(Si₂O₅)₂(OH)₂.

Личный вклад автора

Результаты, приведенные в диссертации, получены лично автором или при его непосредственном участии. Постановка цели и задач исследования, выбор теоретических и экспериментальных методов, планирование и проведение исследований, обработка и анализ

экспериментальных данных, подготовка научных докладов и публикаций, формулировка выводов и защищаемых положений диссертации выполнены автором совместно с научным руководителем. Отдельные эксперименты и аналитические исследования проведены при участии сотрудников ИХТТ УрО РАН: к.х.н. В.М. Скачкова, к.х.н. Л.Ю.Булдаковой, к.х.н. М.Ю. Янченко, к.х.н. А.П. Тютюнника, к.х.н. В.Т. Сурикова, д.х.н. М.В. Кузнецова, к.х.н. И.А. Попова, А.Ю. Чуфарова и А.А. Иошина.

Достоверность результатов и апробация работы

Достоверность полученных результатов определяется совокупностью полученных экспериментальных и теоретических данных, подтверждающих друг друга и дополняющих ранее опубликованные в литературе. Результаты работы были доложены и обсуждены на 28 всероссийских и международных конференциях, в их числе: Междисциплинарный молодежный форум с международным участием «Новые материалы» (Москва, 2015), VI Международная молодежная школа-семинар «Наноматериалы и технологии» (Улан-Удэ, 2016), XV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России (Санкт-Петербург, 2016), XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016), The XII International Conference on chemistry for young scientists «MENDELEEV 2021» (Санкт-Петербург, 2021), Международная научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2022), IV Всероссийская научная конференция с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2022), XIV Симпозиум «Термодинамика и материаловедение» (Екатеринбург, 2022), Конгресс с международным участием «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» (ТЕХНОГЕН) (Екатеринбург, 2023), 4th International Bauxite Residue Valorisation and Best Practices Conference (Greece, 2022), Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации» (Екатеринбург, 2023), Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2023» (Москва, 2023), IV Всероссийская конференция «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» (Апатиты, 2023), научная конференция «Фторидные материалы и технологии» (Москва, 2024).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 11 работах, из них 8 статей в рецензируемых изданиях, входящих в международные системы цитирования и 3 в сборниках трудов, получено 3 патента РФ, опубликовано 30 тезисов и материалов докладов на международных и российских конференциях.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа изложена на 149 страницах, содержит 28 таблиц и 77 рисунков; состоит из введения, основной части из 4 глав, заключения с выводами, списка цитируемой литературы, включающего 240 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрены актуальность и степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость, отражены выносимые на защиту положения, приведена информация о структуре и объеме, степени достоверности и апробации результатов.

В первой главе представлен анализ научно-технической литературы по характеристике такого техногенного сырья, как красный шлам – отход гидрохимической переработки бокситов при извлечении глинозема Al_2O_3 (ОАО «БАЗ» и предприятия «Три Ущелья» КНР) и ХММС – отход обогащения методом мокрой магнитной сепарации титаномагнетитов (ЕВРАЗ КГОК). Описаны существующие способы их переработки и использования. Описан фторидный метод, применяемый к различному минеральному сырью. Показаны способы получения высокодисперсного аморфного кремнезема, его основные свойства и области применения. Приведены сведения о таких функциональных материалах как силикат кальция, алюминат кобальта, силикат кобальта и натрийхромовый силикат.

По результатам обзора сделан вывод о том, что переработка многокомпонентных оксидных систем с невысоким содержанием кремния, в частности техногенных отходов, необходима как с экологической, так и с экономической точки зрения. А применение фторидных способов, позволяющих селективно выделить кремний из его минералов, способствует полному разделению компонентов при разрушении силикатной матрицы минералов. В настоящее время исследований по твердофазному и гидрохимическому фторированию указанных видов техногенных отходов в литературе не обнаружено, в том числе с целью обоснования выбранных способов и установления особенностей фазообразования.

Во второй главе приведены результаты исследований вещественного состава исходных многокомпонентных силикатных систем (Таблица 1) – техногенных отходов: низко кремнистого красного шлама, НКШ (Рисунок 1), хвостов мокрой магнитной сепарации, ХММС (Рисунок 2) и высоко кремнистого красного шлама, ВКШ; описаны данные о вспомогательных веществах, методики ведения экспериментов и методы исследования состава и свойств фаз.

Фазовый и структурный анализ проводили при помощи дифрактометров Shimadzu XRD-7000. Для определения фазового состава полученных образцов использовали программный пакет WinXPow. Термограммы получены на термоанализаторе Термоскан-2. Удельную поверхность порошков измеряли на приборе Micromeritics Gemini VII Surface Area and Porosity, дисперсность – с помощью прибора Horiba Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-950. Микроструктура материалов исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM-6390LA и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) ThemisZ (Thermo Fisher Scientific, USA). Для определения истинной плотности образцов использовали автоматизированный пикнометр газового вытеснения Micrometrics AccuPyc II 1340.

Таблица 1 – Оксидный состав объектов исследования, масс. %

Объект	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	SiO_2	Na_2O	TiO_2	MgO
Низкокремнистый красный шлам (НКШ)	41,5	14,2	12,4	11,4	4,5	3,8	1,6
Высококремнистый красный шлам (ВКШ)	6,7	19,8	24,5	28,4	11,7	2,8	1,1
Хвосты мокрой магнитной сепарации (ХММС)	2,5	6,8	19,5	47,0	1,0	0,8	17,5

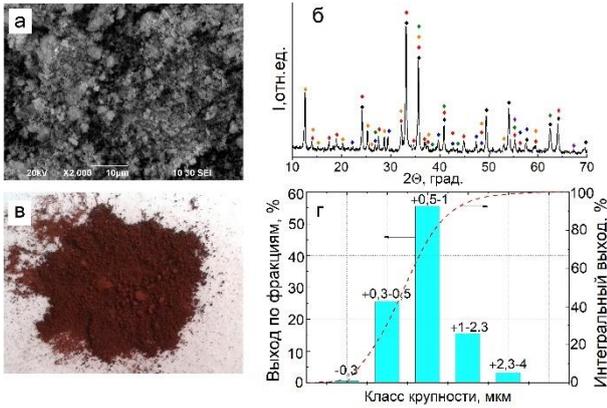


Рисунок 1 – СЭМ (а), фотография (б), рентгенограмма (в) и распределение частиц по размерам (г) НКШ;
 фазовый состав: \blacklozenge – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; \blacklozenge – CaCO_3 ;
 \blacklozenge – $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{1-2}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
 \blacklozenge – $[\text{Ca}_4(\text{H}_2\text{O})_{18}][\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}]$; \blacklozenge – TiO_2 ; \blacklozenge – ZrSiO_4

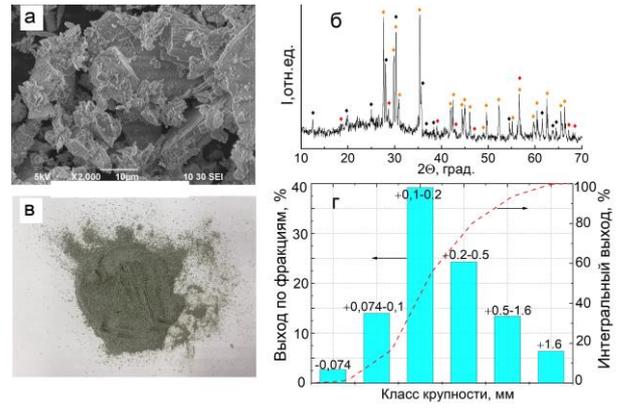


Рисунок 2 – СЭМ (а), фотография (б), рентгенограмма (в) и распределение частиц по размерам (г) ХММС; фазовый состав:
 \blacklozenge – $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$;
 \blacklozenge – $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$;
 \blacklozenge – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8/\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

В третьей главе рассмотрены два способа фтороаммонийного извлечения кремния (Рисунок 3) в виде гексафторосиликата аммония, ГФСА, и изложены результаты изучения фазообразования при твердофазном фторировании многокомпонентных оксидных систем (техногенного сырья) в сравнении с индивидуальными и более сложными оксидами.

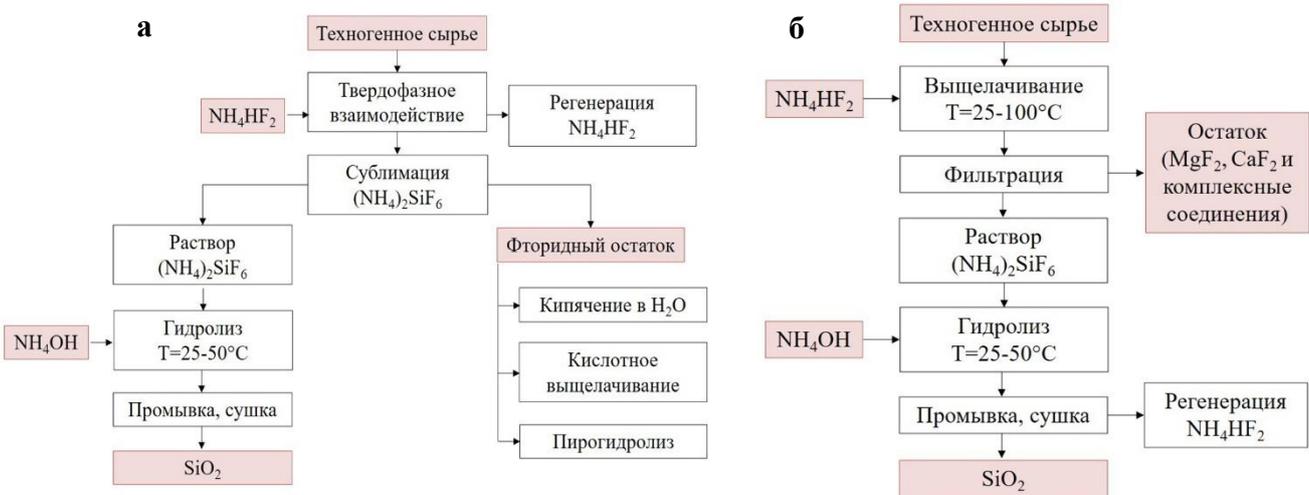


Рисунок 3 – Схемы разделения компонентов сырья при фторировании: твердофазном (а) и гидрохимическом (б)

Оценка **термодинамической вероятности** протекания реакций фторирования отдельных простых оксидов проведена в интервале 298–773 К, принимая, что теплоемкость веществ остается постоянной во всем диапазоне температур. Расчеты показали, что, кроме рутила TiO_2 , для всех оксидов реакции экзотермичны, начинаются при стандартных условиях и термодинамически возможны в прямом направлении. Показано, что реакции сложных силикатных фаз, входящих в состав многокомпонентных систем, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaAlSiO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ с NH_4HF_2 (Таблицы 2 и 3) протекают с экзоэффектами и характеризуются отрицательными значениями ΔG_{298}^0 и ΔH_{298}^0 . Вскрытие алюмосиликата натрия происходит благодаря высокой доступности ионов натрия в структуре слоистого цеолита с самой большой по абсолютной величине $\Delta G_{298}^0 = -815,2$ кДж/моль. Взаимодействие с диопсидом $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, в

котором цепочки полиэдров кальция и магния объединены между собой параллельными им цепочками $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$, также протекает самопроизвольно. Сделано предположение, что, образование фторидов щелочных и щелочноземельных металлов облегчает синтез $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ из силикатных минералов.

Таблица 2 – Реакции взаимодействия сложных оксидов с NH_4HF_2

№ реакции	Компонент	Реакция
1	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 9\text{NH}_4\text{HF}_2 =$ $= 3\text{CaF}_2 + 2(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 3\text{NH}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$
2	$\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 13\text{NH}_4\text{HF}_2 =$ $= 2(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 2(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{NaF} + 3\text{NH}_3 \uparrow + 10\text{H}_2\text{O}$
3	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + 8\text{NH}_4\text{HF}_2 =$ $= \text{CaF}_2 + \text{MgF}_2 + 2(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \uparrow + 4\text{NH}_3 \uparrow$

Таблица 3 – Результаты термодинамических расчетов

№ реакции	$\frac{\Delta H^0_{298},}{\text{кДж}} / \text{моль}$	$\frac{\Delta G^0_{298},}{\text{кДж}} / \text{моль}$	$\frac{\Delta G^0_{373},}{\text{кДж}} / \text{моль}$	$\frac{\Delta G^0_{473},}{\text{кДж}} / \text{моль}$	$\frac{\Delta G^0_{573},}{\text{кДж}} / \text{моль}$	$\frac{\Delta G^0_{673},}{\text{кДж}} / \text{моль}$	$\frac{\Delta G^0_{773},}{\text{кДж}} / \text{моль}$
1	-440,4	-106,5	-109,4	-112,7	-116,1	-120,2	-126,4
2	-96,1	-815,2	-802,5	-782,7	-778,4	-719,1	-710,2
3	-17,1	-244,3	-246,5	-250,3	-253,7	-261,4	-269,7

Методом термического анализа прослежено фазообразование индивидуальных оксидов и многокомпонентных систем с NH_4HF_2 в интервале температур от 25 до 500 °С при различном соотношении компонентов. Методом РФА установлен состав продуктов взаимодействия. Термограммы фторирования многокомпонентных систем рассмотрены на рисунках 4–6 в сравнении с термограммами фторирования входящих в их основной состав индивидуальных фаз: НКШ с Fe_2O_3 , ВКШ ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) с CaO , ХММС с SiO_2 . Термические эффекты на всех термограммах можно разделить на три группы. В первой группе наблюдается наложение эндо- и экзоэффектов при 40–180 °С, характеризующих как процессы плавления и дегидратации реагента, так и образования фторидных соединений. В этой области температур вследствие разложения реагента с выделением аммиака и воды в системе NH_4HF_2 – NH_4F образуется низкоплавкая эвтектика. Из $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ происходит образование комплексного фтороферрата $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, а в составе НКШ/ВКШ/ХММС – смесь комплексных $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7/(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и простых фторидов NaF , MgF_2 , CaF_2 . Процесс образования комплексов на термограмме фторирования НКШ сопровождается широким эндоэффектом от 105 °С до 185 °С (Рисунок 4, кривые (в), (г)).

Вторая группа достаточно глубоких эндоэффектов в интервале температур от 200 °С до 370 °С на всех термограммах обусловлена процессами полного разложения реагента до газообразных NH_3 и HF , а также разложения гексафторидных комплексов. Эндоэффект плавления реагента на термограмме фторирования Fe_2O_3 (Рисунок 4, кривая (а)) отсутствует по причине отсутствия сверх стехиометрического количества NH_4HF_2 . С глубоким минимумом около 330 °С идет разложение индивидуального комплекса $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ до NH_4FeF_4 . Термоэффекты выше 400 °С отвечают за разложение тетрафторидных комплексных соединений до простых фторидов и далее до оксидов. Аналогично превращениям комплексных фторидов

железа ступенчато идут реакции разложения комплексных фторидов в составе НКШ/ВКШ. При этом температура разложения NH_4FeF_6 в многокомпонентной системе снижается до $\sim 400^\circ\text{C}$ по сравнению с многокомпонентной ($\sim 430^\circ\text{C}$), а образование $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ из гематита начинается уже при температуре около 100°C . Обнаружено, что фторсодержащие фазы железа FeF_3 и FeOF , которые образуются при термической деструкции фтороаммонийных комплексов, в составе многокомпонентных систем оказываются стабильны устойчивы до более высоких температур.

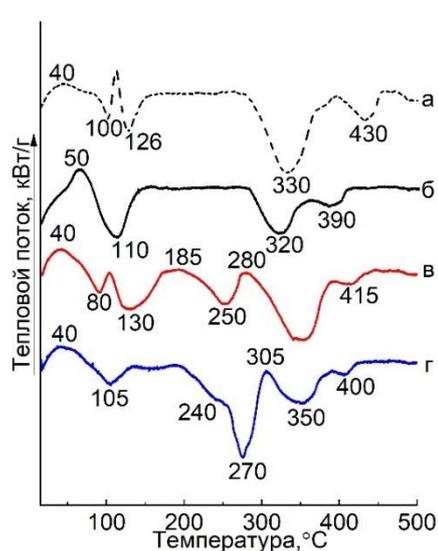


Рисунок 4 – Термограммы смесей $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{NH}_4\text{HF}_2 = 1:2$ (а) и НКШ: NH_4HF_2 при: 1:1 (б), 1:2 (в) и 1:3 (г)

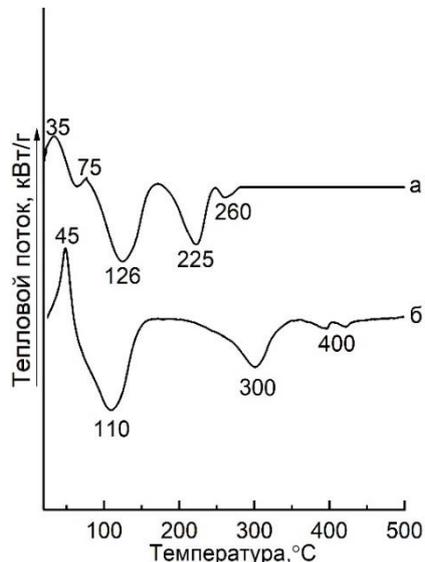


Рисунок 5– Термограммы смесей сырьё: $\text{NH}_4\text{HF}_2 = 1:2$ для CaO (а) и $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{VKШ}$ (б)

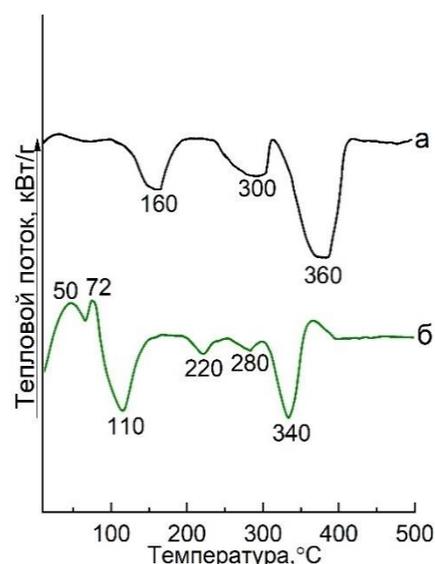


Рисунок 6 – Термограммы смеси сырьё : $\text{NH}_4\text{HF}_2 = 1:3$ для $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а) и ХММС (б)

Кальцийсодержащие фазы образуют устойчивый флюорит CaF_2 уже в начальный момент контактирования реакционной смеси, который в присутствии соединений алюминия выше 400°C входит в состав двойного фторида $\alpha\text{-CaAlF}_5$. В системе ВКШ – NH_4HF_2 присутствующие ионы натрия способствуют формированию криолита NaCaAlF_6 (Рисунок 5, кривая (б)).

Термограмма фторирования ХММС в сравнении с термограммой кремнезема SiO_2 приведена на рисунке 6. Взаимодействие ХММС, так же, как и НКШ начинается при растирании смеси при комнатной температуре. Совмещенные экзо- и эндоэффекты на кривой ДТА до 80°C отвечают за удаление NH_3 и HF и образование комплексных фторидов $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7/(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{AlF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{FeF}_6$. Активирование реакционной смеси идет при дальнейшем нагреве с эндоэффектом при 110°C с плавлением реагента и образованием CaF_2 и MgF_2 . Эффект около 160°C может быть связан одновременно с разложением небольшого избытка NH_4F и с разложением более насыщенного по NH_4F комплексного фторида кремния $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$. Образование $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ одновременно с $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ показано на рентгенограммах на рисунках 7а и 8а. На термограмме ХММС низкотемпературный эффект отсутствует, и появляется глубокий суммарный эндоэффект разложения гексафторметаллатов аммония от 220 до $280\text{--}290^\circ\text{C}$. Обнаружено, что сублимация $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ при фторировании многокомпонентной системы – ХММС начинается уже около 300°C с минимумом при 340°C , что примерно на 20°C ниже, чем при фторировании в тех же условиях чистого SiO_2 с началом возгонки 320°C и минимумом при 360°C .

Отсутствие и удаление кремнийсодержащих соединений подтверждено на рентгенограммах остатков фторирования систем при 500 °С в течение 1 ч (Рисунки 76 и 86). Данные EDX-анализа показывают отсутствие соединений кремния в продуктах фторирования систем и полноту протекания реакций (НКШ, ВКШ и ХММС) при 500 °С (Таблица 4).

Таблица 4 – Результаты EDX-анализа остатков фторирования систем при 500 °С, масс. %

Объект	F	Na	Ti	Mg	Al	Ca	Fe
НКШ	36,2	2,7	1,5	0,62	5,4	9,2	29,5
ВКШ	31,4	4,7	5,7	0,9	14,4	22,8	16,5
ХММС	34,2	0,75	1,9	10,3	6,4	39,1	12,0

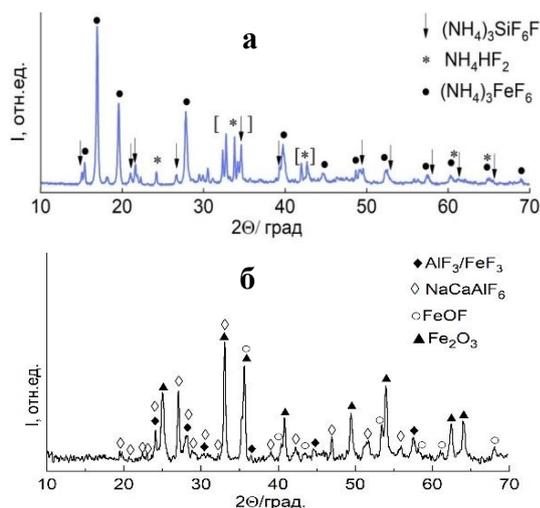


Рисунок 7 – РФА смеси НКШ : NH_4HF_2 после выдержки 1 ч при 25°С (а) и 500°С (б)

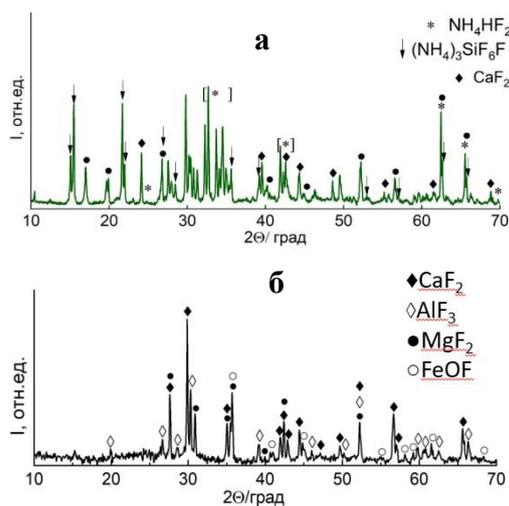


Рисунок 8 – РФА смеси ХММС : NH_4HF_2 после выдержки 1 ч при 25°С (а) и 500°С (б)

На основании полученных данных предложена последовательность термохимических превращений оксидно-фторидных соединений в составе многокомпонентных систем для оксидов железа (III), кальция и алюминия, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (рисунок 9). Присутствие легкофторируемых соединений кальция и магния снижает температуры образования $(\text{NH}_4)_2\text{FeF}_6$ до комнатной и его разложения до NH_4FeF_4 с 430 °С до 400 °С, а также приводит к стабилизации продукта разложения FeOF вплоть до 500 °С. Целевым продуктом фторирования является продукт возгонки – ГФСА, содержание примесей в котором не превышает 10^{-3} масс. %.

Исходные вещества	Промежуточные фазы			Конечные фазы
$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{CO}_3)$	$(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ NaF, CaF_2	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ NH_4AlF_4 NaF, CaF_2	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \uparrow$ AlF_3 NaF, CaF_2	NaCaAlF₆ CaAlF₅ NaF, CaF_2
$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	$(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ CaF_2 , MgF_2	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ CaF_2 , MgF_2	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \uparrow$ CaF_2 , MgF_2	CaF_2 , MgF_2
$[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ в НКШ	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	NH_4FeF_4	FeF_3	FeOF , Fe_2O_3
T, °С	25-140°С	220-250°С	300-350°С	>400°С

Рисунок 9 – Последовательность фазообразования при взаимодействии с NH_4HF_2

Другой предлагаемый в работе способ извлечения кремния – **гидрохимический** заключается в образовании растворимого комплекса $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и селективном его отделении от менее растворимых фторометаллатов аммония и простых фторидов/оксидов. **Кинетические зависимости** степени извлечения кремния из ХММС от концентрации раствора NH_4HF_2 при максимальной температуре $\sim 90^\circ\text{C}$ и от температуры при средней концентрации реагента 10 масс. % приведены на рисунке 10.

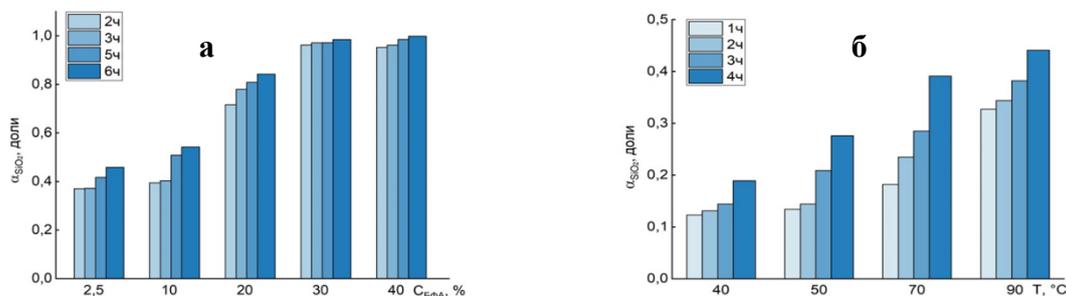


Рисунок 10 – Зависимости степени извлечения SiO_2 от концентрации NH_4HF_2 при $\sim 90^\circ\text{C}$ (а) и температуры 10 масс. % раствором NH_4HF_2 (б)

Увеличение до 30 масс. % концентрации NH_4HF_2 способствует растворению не менее 98 % SiO_2 уже за 3 ч с сохранением близких значений извлечения при 40 масс. % NH_4HF_2 и при увеличении времени обработки до 5-6 ч. Резкий рост извлечения за первый час и последующее замедление при всех температурах говорит о растворении кремния в первую очередь из наиболее доступных фаз. Замедление высвобождения кремния из его минералов связано с влиянием осложняющих процессов, в частности с растворением других компонентов и появлением на поверхности минералов нерастворимых фаз, препятствующих проникновению реагента внутрь исходных частиц. Таким образом, скорость выхода на постоянную степень извлечения зависит от концентрации реагента, а затем от температуры.

Данные РФА (Рисунок 11) и химического анализа (Таблица 5) твердых фаз после обработки ХММС 30 масс. % раствором NH_4HF_2 при 90°C в течение 2 ч подтверждают практически полное удаление кремния и образование в остатке простых и комплексных фторидов.

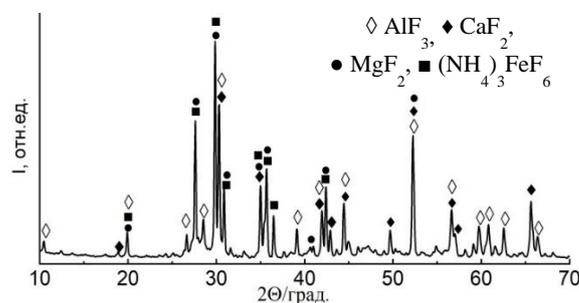


Рисунок 11 – РФА остатка ХММС после гидрохимической обработки 30 масс. % раствором NH_4HF_2 , 2 ч, 90°C

Таблица 5 – Результаты EDX-анализа остатков после обработки сырья раствором 30 масс. % NH_4HF_2 в течение 2 ч при 90°C , масс. %

Сырье	F	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Na	Ti
ХММС	42,8	12,3	7,1	<0,5	29,7	5,7	1,6	0,8
НКШ	39,9	0,9	6,5	<0,4	16,4	23,8	6,9	2,1
ВКШ	31,4	1,0	14,4	<0,4	22,8	6,4	4,7	5,7

Для изучения механизма вскрытия минералов при более медленном ведении процесса и с целью снижения расхода реагента получены кинетические данные по извлечению кремния из

ХММС 10 масс. % раствором NH_4HF_2 при температурах 40, 50, 70, 90 °С. Более высокие значения коэффициентов корреляции R^2 линейных анаморфоз кинетических кривых (Рисунок 12), описывающих растворение в модели «сжимающегося ядра», установлены при использовании уравнения Грея-Веддингтона (1) и логарифмического уравнения (2):

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = k \cdot \tau \quad (1);$$

$$\frac{1}{3} - 3\ln(1 - \alpha) - 1 + (1 - \alpha)^{-\frac{1}{3}} = k \cdot \tau \quad (2)$$

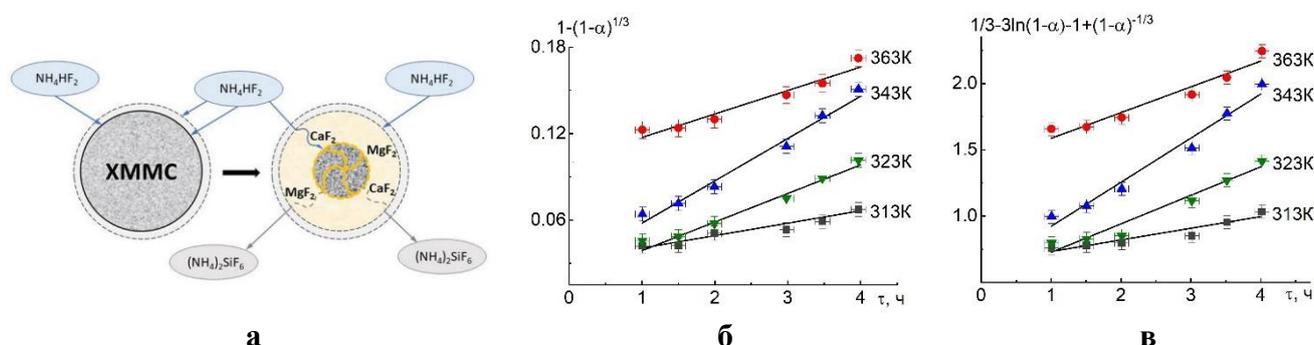


Рисунок 12 – Растворение кремния из частицы ХММС в модели «сжимающегося ядра» (а) и кинетические кривые извлечения кремния раствором 10 масс. % NH_4HF_2 в координатах уравнения Грея-Веддингтона (б) и логарифмического уравнения (в)

Первое уравнение показывает лимитирование химического взаимодействия на поверхности твердой частицы с уменьшением ее размера, а второе указывает на появление диффузионных затруднений при растворении кремнезема в результате роста толщины слоя образующихся инертных продуктов, препятствующих проникновению реагента NH_4HF_2 внутрь частицы. Таким образом, вначале выщелачивание кремнезема определяется скоростью химической реакции растворения кремния из минералов, а постепенный рост тормозящего слоя инертных продуктов (CaF_2 , MgF_2 и др.), через который в одном направлении диффундирует жидкий реагент, а в противоположном направлении – жидкие и газообразные растворимые продукты реакции, сказывается на скорости процесса в дальнейшем.

Рассчитанные значения констант скорости растворения кремнезема и энергии активации гидрохимического фторирования ХММС 10 масс. % раствором NH_4HF_2 при различных температурах приведены в таблице 6. Невысокие величины (E_a) и дробные значения порядка реакции по реагенту (n) подтверждают смешанный механизм, а также одновременное протекание нескольких этапов реакций, в том числе реакции образования комплекса фторосиликата аммония. Таким образом, для интенсификации процесса необходимо вести выщелачивание при температуре не менее 70 °С, увеличить концентрацию реагента до 20 масс. % и обеспечить отвод продуктов от поверхности реагирующих частиц.

Для оптимизации процесса растворения целевого компонента, возможности управления переменными параметрами и интерполяции экспериментальных данных было обучено 2 нейронных сети на двух различных тренировочных наборах: первый – при постоянной

Таблица 6 – Кинетические параметры извлечения кремния из ХММС 10 масс. % р-ром NH_4HF_2

Т, К	$k^{(1)}$, 1/с	$k^{(2)}$, 1/с
313	$2,48 \cdot 10^{-6}$	$2,76 \cdot 10^{-5}$
323	$5,25 \cdot 10^{-6}$	$5,68 \cdot 10^{-5}$
343	$8,22 \cdot 10^{-6}$	$8,48 \cdot 10^{-5}$
363	$6,06 \cdot 10^{-6}$	$5,93 \cdot 10^{-5}$
R^2	0,933	0,928
E_a , кДж/моль	16,1	17,9
n	0,40	0,37

концентрации 10 масс. % NH_4HF_2 , а второй – при постоянной температуре $\sim 90^\circ\text{C}$. Использование алгоритмов машинного обучения определяет пространственную изменчивость растворимости и прогнозирование условий эксперимента при варьировании параметров (Рисунок 13). Тенденция увеличения степени извлечения кремния с увеличением продолжительности и температуры описывается сигмоидальной функцией. Моделирование подтвердило, что максимальная степень извлечения SiO_2 10 масс. % раствором не превысит 70 % за 6 ч ведения процесса. Теоретически 100 % извлечение кремния возможно при выщелачивании кремнезема из ХММС раствором с концентрацией не менее 20 масс. % NH_4HF_2 при температуре не ниже 90°C в течение не менее 3 ч.

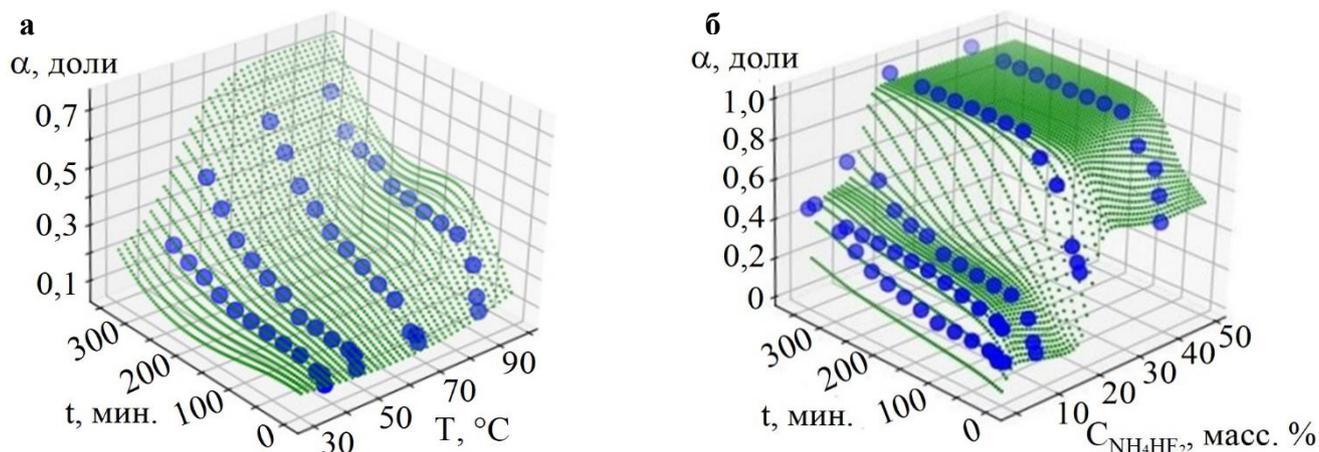
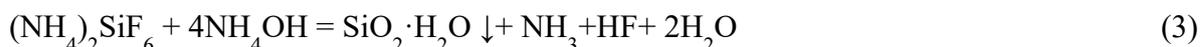


Рисунок 13 – Прогнозируемые поверхности извлечения SiO_2 (α , доли) из ХММС: (а) – от температуры при 10 масс. % NH_4HF_2 ; (б) – от концентрации реагента при $\sim 90^\circ\text{C}$

Для **синтеза аморфного кремнезема** были использованы кремнефторидные растворы, полученные растворением возгонов $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ фторирования техногенного сырья, а также фильтраты, отделенные от нерастворимых остатков после гидрохимической обработки сырья. Концентрацию варьировали от 5 до 75 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, нейтрализацию для повышения pH от 1 до 9 проводили раствором 25 масс. % NH_4OH при температурах $25\text{--}50^\circ\text{C}$ по реакции (3):



На основе экспериментальных данных прослежено изменение состава кремнийсодержащих твердых фаз в зависимости от исходной концентрации раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и величины pH представлено (Рисунок 14). Показано, что из насыщенных растворов с концентрацией 65–75 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ уже при pH=1–2 происходит выделение в твердую фазу самого гексафторосиликата аммония вследствие снижения его растворимости в присутствии NH_4F . Нейтрализация разбавленных растворов с концентрацией 30–60 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ аммиаком до значений pH от 3 до 7,5 приводит к осаждению смеси $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и аморфного SiO_2 . И только при

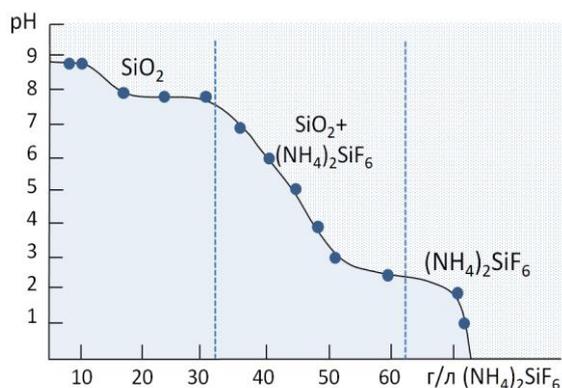


Рисунок 14 – Зависимость изменения состава твердой фазы от pH и концентрации растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

разбавлении исходного раствора до концентрации менее 30 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ единственным продуктом нейтрализации при $\text{pH} > 7,5$ становится кремнезем SiO_2 .

Было проаннотировано изменение текстурных характеристик полученных твердых фаз от условий нейтрализации (Таблица 7). Обнаружено, что выделенный из насыщенного раствора комплексный фторид $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ отличается более плотной структурой с величиной $S_{\text{уд.пов.}} = 1,9 \text{ м}^2/\text{г}$ по сравнению с продуктом возгонки с $S_{\text{уд.пов.}} = 5,16 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером частиц $d_{\text{ср}} = 0,16 \text{ мкм}$. При этом присутствие в твердой фазе $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ закономерно приводит к существенному ухудшению свойств кремнезема – снижению площади удельной поверхности и объема пор и увеличению размера частиц и плотности. Таким образом, прослежено влияние на состав и свойства твердой фазы как исходной концентрации кремнефторидного раствора, так и величины pH гидролиза. Кремнезем SiO_2 с высокой величиной $S_{\text{уд.пов.}} = 370 \text{ м}^2/\text{г}$ получен нейтрализацией до $\text{pH} = 8$ раствора ГФСА с концентрацией 5-20 г/л при последующей выдержке образовавшегося золя при перемешивании при комнатной температуре в течение 24 ч.

Таблица 7 – Состав и свойства продуктов нейтрализации растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

Состав твердой фазы	$C(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, г/л	pH	d^* , мкм	$S_{\text{уд.}} \text{ м}^2/\text{г}$	ρ , г/см ³
$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	70	1-2	14	1,9	2
$\text{SiO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	32-62	3-7	3	61,6	1,72
SiO_2	20-30	8-9	0,18	195,6	1,62
SiO_2	5-20	8-9	$\leq 0,1$	370	1,46

* По данным, полученным с использованием лазерного анализатора, Horiba Partica, LA-950.

Дополнительно варьировали скорость подачи аммиака, время выдержки для коагуляции и старения золя кремнезема с возможным улучшением фильтруемости осадка. Установлено, что снижение скорости подачи аммиака (независимо от способа перемешивания) способствует увеличению $S_{\text{уд.пов.}}$ и снижению размера агломератов частиц (Таблица 8).

Таблица 8 – Влияние условий осаждения из раствора 10 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ на свойства SiO_2

Вид перемешивания	T , °C	Время введения NH_4OH , мин	τ' перемешивания*, ч	$S_{\text{уд.пов.}} \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор.}} \text{ см}^3/\text{г}$	$S_{\text{пор.}} \text{ м}^2/\text{г}$
Ультразвуковое	25	2–3	2	129,6	0,003	5,8
Ультразвуковое	50	2–3	1	155,3	0,022	33,5
Магнитное	25	2–3	2	113,7	0,002	4,2
Магнитное	50	2–3	1	123,3	0,005	9,3
Магнитное	25	10–15	0	195,6	0,033	58,1
Магнитное	50	10–15	0	234,5	0,021	49,7

* Время выдержки при перемешивании после введения NH_4OH

Электронные-изображения образцов аморфного кремнезема на рисунке 15 показывают, что в результате нейтрализации получены наночастицы SiO_2 размером 10–30 нм формы близкой к сферической, которые образуют также практически сферические агломераты с размерами 1–5 мкм.

Для осаждения кремнезема были приготовлены растворы ГФСА из возгонов термического фторирования многокомпонентных систем, а также при гидрохимическом фторировании ХММС раствором 10 масс. % NH_4HF_2 . В выбранных условиях для достижения наибольшей площади удельной поверхности были получены образцы аморфного кремнезема.

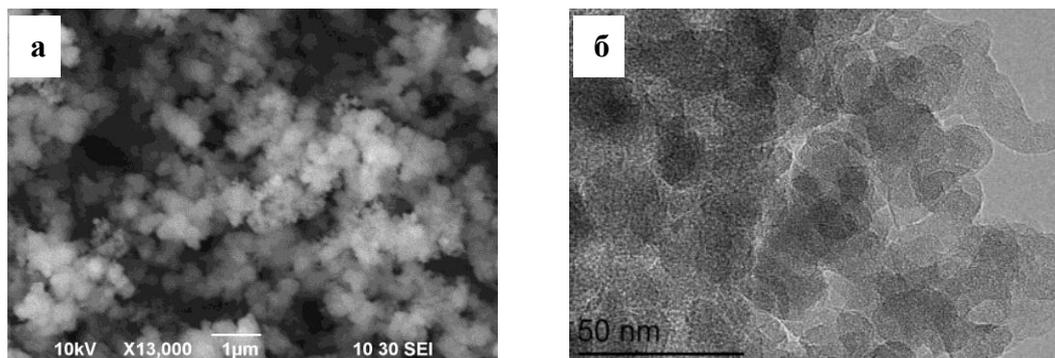


Рисунок 15 – СЭМ (а) и ПЭМ (б) изображения аморфного кремнезема, полученного из ХММС в режиме свободного осаждения

Результаты химического анализа в таблице 9 показывают, что в зависимости от состава исходного сырья небольшое количество примесей соединений кальция, железа, алюминия могут присутствовать в SiO_2 . Полученный аморфный SiO_2 имеет пикнометрическую плотность 1,46–1,62 г/см³, размер частиц до 10–16 нм, по физико-химическим показателям соответствует нормам ГОСТ 18307-78 «Сажа белая».

Таким образом, была достигнута поставленная цель – при изучении фазообразования в оксидно-фторидных кремнийсодержащих системах предложены условия селективного выделения аморфного кремнезема. Установлено, что для более богатого по кремнию сырья (ХММС) могут быть использованы оба способа фторирования, а для сырья с меньшим содержанием SiO_2 , в частности, гидрохимических шламов глиноземного производства, предпочтительным является твердофазный.

Таблица 9 – Среднее содержание примесей в образцах SiO_2

Исходное сырье	Элемент, масс. %				
	Fe	Al	Ca	Ti	Mg
ХММС	0,07	0,1	0,2	0,1	0,08
НКШ	4,0	0,3	0,3	0,4	0,02
ВКШ	1,6	0,1	0,1	0,2	0,01

В главе 4 с использованием выделенного из многокомпонентных систем аморфного SiO_2 , а также промежуточного продукта – кремнегеля, который может быть использован без отделения воды, составляющей 90-95% от массы, разработанные способы синтеза ряда функциональных веществ.

Разработаны условия синтеза силиката кальция $\beta\text{-CaSiO}_3$ со структурой волластонита путем сушки и последующей прокалки смеси влажного геля SiO_2 с активной известью CaO , взятых в соотношении (3–4):1. По результатам РФА (Рисунок 16) показано, что структура силиката кальция на фоне рентгеноаморфного гало проявляется уже после отжига при 600 °С в течение 2 ч. В области 850–1100 °С идет дальнейшая кристаллизация $\beta\text{-CaSiO}_3$ (PDF №84-0655, Wollastonite-2M). При этом происходит снижение площади удельной поверхности с 27,2 м²/г при 800 °С до 9,7 м²/г при 1000 °С с образованием оплавленных частиц $\beta\text{-CaSiO}_3$ (Рисунок 17). Избыточное количество кремнезема сначала кристаллизуется в форме $\alpha\text{-SiO}_2$, а затем при охлаждении с 1100 °С – в фазе $\beta\text{-SiO}_2$. Предлагаемый способ позволит расширить ассортимент продукции, производимой при переработке техногенного сырья.

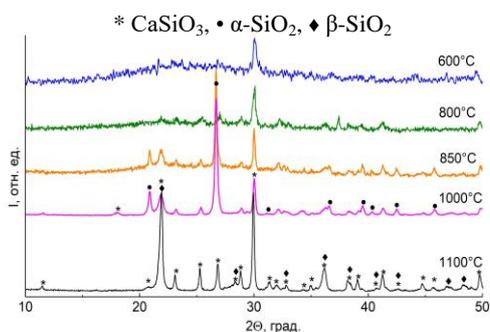


Рисунок 16 – РФА продуктов отжига смеси CaO/SiO₂

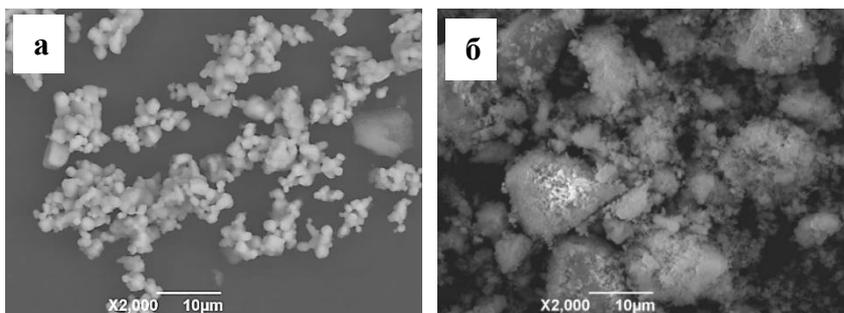


Рисунок 17 – СЭМ-изображения β-CaSiO₃ при 850 °C (а) и 1100 °C (б)

Силикат кобальта и алюминат кобальта в матрице SiO₂

Путем пропитки кремнегеля растворами солей нитрата/формиата кобальта/алюминия для равномерного распределения фаз с последующим термическим отжигом получены CoAl₂O₄ и Co₂SiO₄ в матрице аморфного кремнезема. Формирование фаз методами РФА, ТГ-ДСК и ПЭМ подтверждено на рисунках 18–20. Образование при 1000 °C силиката кобальта Co₂SiO₄, обладающего характерным фиолетовым оттенком, показано на рентгенограмме одновременно с кристаллизацией крестобалита и кварца из аморфного SiO₂. Оцененное из данных РФА содержание Co₂SiO₄ составило 40 масс. %.

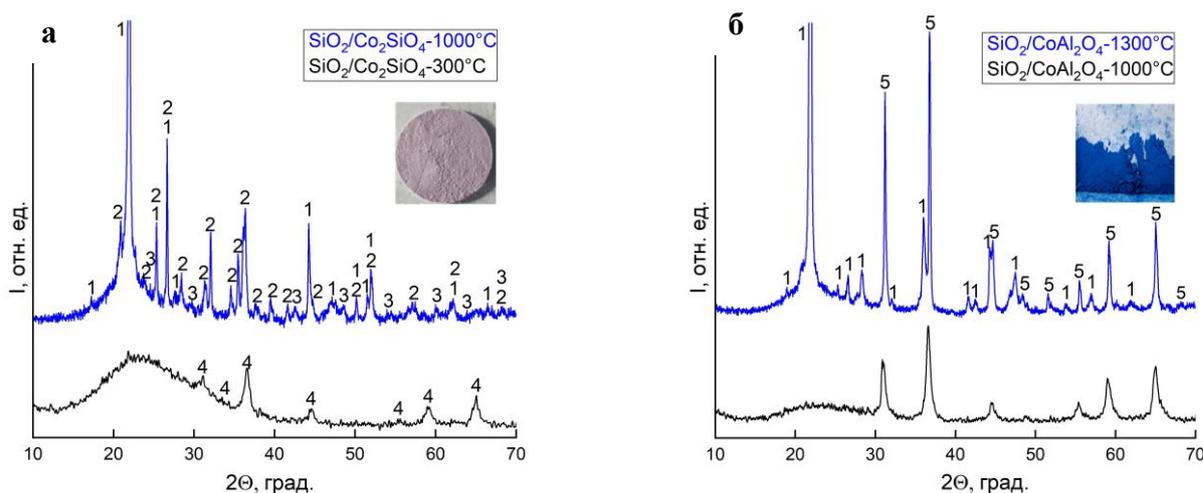


Рисунок 18 – Дифрактограммы образцов CoAl₂O₄/SiO₂ (а) и Co₂SiO₄/SiO₂ (б), отожженных при разных температурах, фазы: 1 – β-SiO₂, 2 – Co₂SiO₄, 3 – α-SiO₂, 4 – Co₃O₄, 5 – CoAl₂O₄

Для образца, полученного из смеси формиатов алюминия и кобальта и кремнегеля после отжига при 1000 °C обнаружены широкие дифракционные максимумы, которые при 1300 °C существенно вырастают (Рисунок 18б). При этом усиливается насыщенность ярко-синего цвета продукта CoAl₂O₄/SiO₂, содержащего 43 масс. % CoAl₂O₄. Замечено, что в присутствии CoAl₂O₄ кристаллизация фазы β-SiO₂ из кремнезема происходит при значительно более высокой температуре (~1200 °C). По данным ТГ-ДСК при образовании CoAl₂O₄ в матрице кремнезема SiO₂ сначала при 170 °C происходит обезвоживание, а затем около 320 °C с глубоким эндоэффектом разложение формиатов металлов (Рисунок 19). При температурах от 500 °C до 850 °C размытый эндоэффект отвечает за протяженное во времени восстановление ионов Co³⁺ до Co²⁺ при синтезе CoAl₂O₄. Более четко этот эффект с убылью веса ~3% около 850 °C проявляется на кривых предварительно отожженного при 700 °C образца, когда в системе еще

присутствуют ионы Co^{3+} . Таким образом, обнаружено, что формирование CoAl_2O_4 (PDF №82-2239, $a = 8,09$) в восстановительной атмосфере происходит на 100°C ниже температуры синтеза шпинели из смеси гидроксидов металлов.

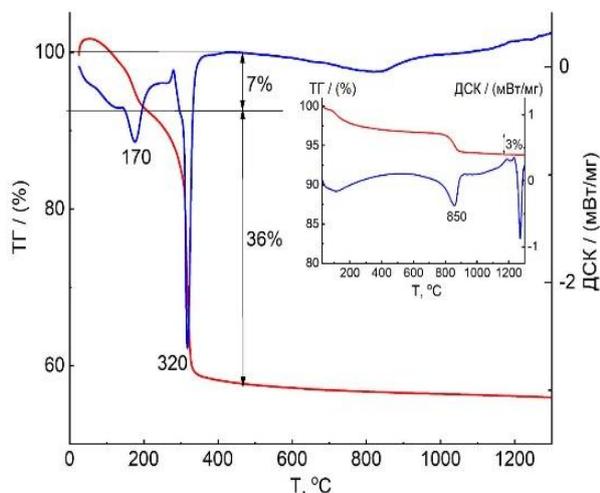


Рисунок 19 – Кривые ТГ и ДСК смеси формиатов кобальта и алюминия с SiO_2 ; вставка – продукт отжига при 700°C (воздух, Pt)

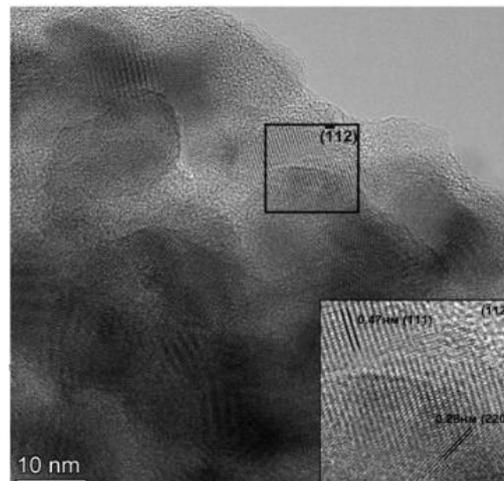


Рисунок 20 – HRTEM изображение $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$, вставка – увеличение выделенной области с осью зоны $(\bar{1}12)$

ПЭМ-изображение $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ на рисунке 20 показывает равномерное распределение в матрице аморфной фазы SiO_2 большого количества относящихся к фазе CoAl_2O_4 кристаллитов размером от 10 до 30 нм. Из HRTEM-изображений наблюдается контраст типа «cross-lattice fringe» с двумя пересекающимися плоскостями решетки с расстояниями 0,47 нм и 0,28 нм, также позволяя идентифицировать фазу CoAl_2O_4 .

Благодаря сохранению высокой дисперсности используемого в качестве основы кремнезема эти составы будут перспективны в качестве исходных сырьевых компонентов цветных глазурей и красок, несущих равномерно распределенную в кремнеземсодержащем материале соответствующую цветовую фазу, которые после термической обработки приобретут свои функциональные свойства.

Гидроксосульфат кобальта в матрице аморфного кремнезема

Методом гидротермального синтеза с использованием выделенного SiO_2 и формиата кобальта (II) получены материалы, содержащие гидроксосульфат кобальта $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ в матрице аморфного кремнезема (Рисунок 21). В синтезе образцов SiO_2/Co варьировали мольное отношение (МО) $\text{Co}:\text{Si} = (0,001-0,5):1$. Присутствие трех широких пиков на дифрактограмме образца с МО $\text{Co}:\text{Si} = 0,5:1$ (S4) свидетельствует об образовании фазы $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$. Появление среди почти сферических частиц аморфной фазы SiO_2 изогнутых ламелей, состоящих из упаковок слоев $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ длиной 20–50 нм и толщиной ~ 5 нм, повторяющих форму этих ламелей, обнаружено на ПЭМ-изображении образца с МО $\text{Co}:\text{Si} = 0,01:1$ (Рисунок 22). При увеличении количества $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ в образце с МО $\text{Co}:\text{Si} = 0,5:1$ (S4) упаковки состоят из 10-15 слоев. Валентное состояние Co^{2+} в тетраэдрической координации в соединении $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ подтверждено методом РФЭС.

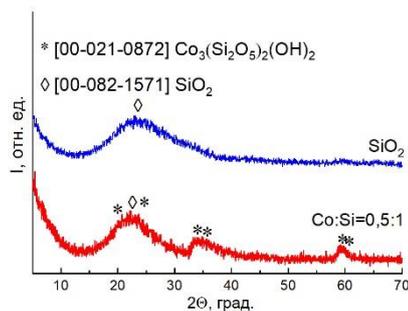


Рисунок 21 – Дифрактограммы SiO_2 и образца S4, содержащего $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ при МО $\text{Co}:\text{Si} = 0,5:1$

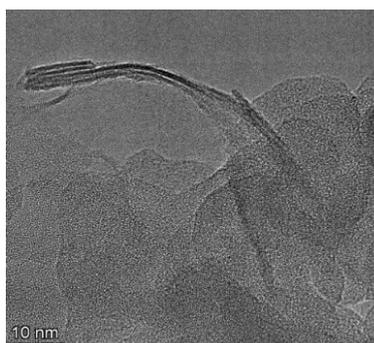


Рисунок 22 – ПЭМ изображение ГТ-образца с МО $\text{Co}:\text{Si}=0,01:1$

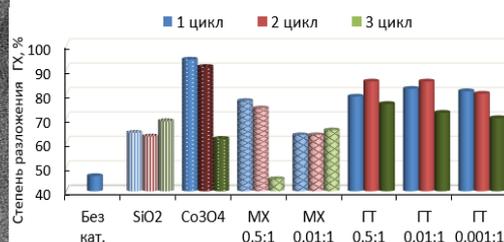


Рисунок 23 – Степень разложения гидрохинона в 3-х циклах УФ-облучения по 15 ч под действием разных материалов

Оценка фотокаталитических свойств образцов SiO_2/Co , содержащих $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$, проведена в сравнении с механическими смесями оксидов при том же МО $\text{Co}:\text{Si}$ и чистыми оксидами Co_3O_4 , SiO_2 и TiO_2 в реакции окисления бензол–1,4–диола (гидрохинона, ГХ) при УФ-облучении. Обнаружено, что степень разложения ГХ в присутствии $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ не является аддитивным свойством исходных компонентов. Фотоактивность продуктов ГТ-синтеза, содержащих $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$, выше, чем механических смесей оксидов при том же МО (рисунок 23). При этом установлено, что лучшую стабильность и меньшее снижение активности в 3-м цикле показывает образец с МО $\text{Co}:\text{Si}=0,01:1$. На основе кинетических кривых для реакции 1-го порядка рассчитаны значения констант скорости окисления ГХ и времени полупревращения (Таблица 10).

Таблица 10 – Свойства и кинетические параметры фотоокисления гидрохинона в 1-ом цикле

МО $\text{Co}:\text{Si}$	Синтез	$S_{\text{уд.}}, \text{м}^2/\text{г}$	$k_s \times 10^5, \text{с}^{-1}$	$\tau_{1/2}, \text{ч}$
0,5:1	MX	115,9	4,21	4,6
0,01:1	MX	161,1	1,92	8,0
0,5:1	ГТ	118,6	4,21	4,6
0,01:1	ГТ	135,6	4,70	4,2
0,001:1	ГТ	189,0	4,28	4,6
TiO_2 (Degussa)			4,37	4,9
Без катализатора			1,34	14,4

Обнаружено, что окислительная способность ГТ-образцов, содержащих $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$, в условиях УФ-облучения сопоставима с воздействием известного фотокатализатора TiO_2 (Degussa). Невысокое содержание в наиболее перспективном образце с МО $\text{Co}:\text{Si}=0,01:1$ является положительным эффектом для снижения расхода дорогостоящего и токсичного кобальта при сохранении высокой площади удельной поверхности и фотоактивности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе термодинамически обоснованы и экспериментально изучены процессы фазообразования и разделения компонентов оксидно-фторидных силикатных систем, образующихся при воздействии гидрофторида аммония на техногенные отходы, с выделением высокодисперсного аморфного кремнезема. Результаты исследований и интерпретация данных дифференциально-термического и термогравиметрического анализа, рентгенографии, ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и химического анализа позволили установить последовательность фазообразования в многокомпонентных оксидных системах и выявить особенности поведения компонентов сложных минералов при термоактивации в присутствии гидрофторида аммония, а также изучить механизм и определить кинетические параметры гидрохимического выделения кремния в раствор в виде комплексного фторосиликата аммония. Выбранные условия термоактивированной сублимации или гидрохимического растворения комплексного фторосиликата аммония наиболее перспективно для низкожелезистых отходов – ХММС и ВКШ, которые в дальнейшем могут быть использованы при подготовке укрупненных испытаний технологии и для разработки аппаратурно-технологической схемы с учетом регенерации реагента. В целом результаты исследований по переработке техногенных отходов способствуют решению практических проблем нецелесообразного их складирования и накопления, в том числе с учетом воздействия на экологию, а в фундаментальном плане позволяют выяснить механизмы взаимного влияния компонентов в условиях превращений.

По результатам работы сделаны следующие **выводы**:

1. Обоснованы способы выделения кремния из оксидно-фторидных многокомпонентных силикатных систем в виде $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ путем сублимации и комплексования в растворах NH_4HF_2 с последующим получением аморфного SiO_2 .
2. Самопроизвольный характер реакций фторирования сложных оксидов: $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ подтвердили термодинамическими расчетами. Вскрытие алюмосиликата натрия происходит благодаря высокой доступности ионов натрия в структуре слоистого цеолита с большой по абсолютной величине $\Delta G^0_{298} = -815,2$ кДж/моль.
3. Установлено, что присутствие соединений щелочных и щелочноземельных металлов снижает температуры формирования и разложения фтороаммонийных комплексов алюминия и железа (III) в составе техногенных отходов на 30-50 °С и приводит к образованию сложных фторидов. Прослежена и показана последовательность превращений компонентов при твердофазном фторировании многокомпонентных кремнийсодержащих систем в интервале температур 25-500 °С
4. Впервые изучена кинетика гидрохимического процесса растворения кремния растворами NH_4HF_2 из отходов обогащения титаномагнетитов. Показано, что механизм выщелачивания кремнезема смешанный, описывается моделью «сжимающегося ядра», лимитируется одновременно химическим взаимодействием и диффузионными процессами на поверхности взаимодействующей частицы. Кажущаяся энергия активации составила $E_a^{(1)} = 16,1$ кДж/моль (по уравнению Грея-Веддингтона) и $E_a^{(2)} = 17,9$ кДж/моль (с учетом диффузионных ограничений).

5. Впервые из техногенного сырья медленной нейтрализацией до pH 8-9 растворов с концентрацией 5-20 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ получен высокодисперсный аморфный SiO_2 ($S_{\text{уд.}}=370 \text{ м}^2/\text{г}$, чистота 98-99%). Полученный SiO_2 по текстурным характеристикам (плотность 1,46-1,62 г/см³, размер частиц 10-16 нм) соответствует марке коммерческой «белой сажи» по ГОСТ 18307-78.
6. Установлено, что для сырья с содержанием SiO_2 более 40% можно рекомендовать использовать, как твердофазный, так и гидрохимический способ фторирования, для сырья с меньшим содержанием SiO_2 предпочтительным является твердофазный способ.
7. Предложены способы синтеза функциональных материалов Co_2SiO_4 , CoAl_2O_4 (пигменты) и $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ (фотокатализатор) на основе полученного аморфного SiO_2

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи:

1. **Медянкина И.С.** Кинетика выщелачивания кремнезема гидрофторидом аммония из железорудных хвостов обогащения / И.С. Медянкина, Л.А. Пасечник // Теоретические основы химической технологии. – 2024. – Т. 58. – № 1. – С. 62-67.
2. Svetlakova K.I. Synthesis and photocatalytic activity of the Co-containing materials based on amorphous SiO_2 / K.I. Svetlakova, **I.S. Medyankina**, L.A. Pasechnik, L.Yu. Buldakova, M.Yu. Yanchenko // Mendeleev Commun. – 2023. – N. 33. – P. 269-271.
3. **Medyankina I. S.** Hydrofluoride processing of tailings from wet magnetic separation of titanomagnetite to obtain amorphous silicon dioxide / I. S. Medyankina, L. A. Pasechnik // ChemChemTech. – 2023. – Vol. 66. – N. 2. – P. 70-77. – DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6706.
4. **Медянкина И.С.** Фтороаммонийная переработка техногенного сырья с получением функциональных материалов / И.С. Медянкина, Л.А. Пасечник // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. – 2023. – № 1 (14). – С. 163-168.
5. **Медянкина И.С.** Формирование гидроксосоликата кобальта в матрице аморфного кремнезема / И. С. Медянкина, К. И. Светлакова, Л. А. Пасечник // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – № 14. – С. 800-810.
6. **Медянкина И.С.** Кинетика гидрохимического фторирования кремнийсодержащих отходов титаномагнетитовых руд / И.С. Медянкина, В.М. Скачков, Л.А. Пасечник // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – № 13. – С. 900-909.
7. **Medyankina I.S.** Synthesis of nanosized silica from industrial waste and its characteristics / I.S. Medyankina, L.A. Pasechnik // AIP Conference Proceedings «VII International Young Researchers Conference – Physics, Technology». – 2313. – 2020. – P. 050020-1- 050020-6.
8. **Медянкина И.С.** Взаимодействие кальций и алюминий содержащих фаз красных шламов с гидрофторидом аммония / И.С. Медянкина, Л.А. Пасечник, В.М. Скачков, С.П. Яценко, В.Г. Бамбуров // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2017. – № 9. – С. 307-316.
9. Пасечник Л.А. Отходы глиноземного производства – перспективное сырье для черной и цветной металлургии / Л.А. Пасечник, **И.С. Медянкина**, В.М. Скачков,

В.Т. Суриков, С.П. Яценко // Труды Кольского научного центра РАН. – 2018. – Т. 9. – № 2-2. – С. 884-889.

10. **Медянкина И.С.** Особенности фторирования гематита в составе красного шлама / И.С. Медянкина, Л.А. Пасечник, Н.А. Сабирзянов, В.М. Скачков, С.П. Яценко // Перспективные материалы. – 2016. – № 4. – С. 67-72.

11. Пасечник Л.А. Комплексная переработка красного шлама фторидным методом / Л.А. Пасечник, **И.С. Медянкина**, В.М. Скачков, С.П. Яценко, Н.А. Сабирзянов // Труды Кольского научного центра РАН. – 2015. – № 5 (31). – С. 89-91.

Патенты:

12. Пат. 2763715 С1 Российская Федерация, МПК С22В 34/12, С01В 33/24. Способ переработки отходов титаномагнетитовой руды: № 2021115605: заявл. 01.06.2021: опубл. 30.12.2021 / Л.А. Пасечник, **И.С. Медянкина**, С.П. Яценко; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук. – 6 с.

13. Пат. 2784195 С1 Российская Федерация, МПК В01J 21/08, В01J 23/89, В01J 29/035. Фотокатализатор и способ его получения: № 2022122555: заявл. 22.08.2022: опубл. 23.11.2022 / Л.А. Пасечник, К.И. Светлакова, **И.С. Медянкина** [и др.]; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук. – 10 с.

14. Пат. 2804356 С1 Российская Федерация, МПК С01В 33/24, С01F 11/00. Способ получения силиката кальция: № 2023100875: заявл. 17.01.2023: опубл. 28.09.2023 / В.М. Скачков, **И.С. Медянкина**, А.А. Йошин; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук. – 7 с.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю к.х.н. Пасечник Л.А. за участие в обсуждении полученных результатов и помощь при оформлении диссертации; к.х.н. Скачкову Владимиру Михайловичу за неоценимую помощь при проведении отдельных экспериментальных исследований; к.х.н. Попову Илье Сергеевичу за помощь в математическом моделировании экспериментальных данных.

Автор признателен д.х.н. Красненко Татьяне Илларионовне и к.х.н. Леонидову Илье Аркадьевичу за рассмотрение работы и ценные рекомендации.