

УДК 661.789: 669.712.  
doi: 10.18101/ 978-5-9793-0898-2-9-16

## **ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ**

© *Медянкина И. С.*, аспирант, младший научный сотрудник,  
Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН  
Россия, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91  
E-mail: lysira90@mail.ru

© *Пасечник Л. А.*, кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник, Институт химии твердого тела  
Уральского отделения РАН  
Россия, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91  
E-mail: pasechnik@ihim.uran.ru

© *Скачков В. М.*, кандидат химических наук, научный сотрудник,  
Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН  
Россия, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91  
E-mail: vms@weburg.me

Изучены процессы твердофазного и гидрохимического фторирования гидрофторидом аммония красных шламов глиноземного производства и отходов обогащения титаномагнетитовых руд (хвостов мокрой магнитной сепарации). Получены данные об изменении фазового состава исходных веществ, условиях образования и разложения промежуточных соединений. Определены химический состав, структурные и морфологические особенности промежуточного продукта гидрохимического выщелачивания отходов раствором гидрофторида аммония — гексафторсиликата аммония и конечного целевого продукта — аморфного наноразмерного кремнезема. Проведение спекания с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  при оптимальных условиях обеспечит более высокую чистоту аморфного кремнезема, полученного из раствора улавливанием сублимированного гексафторсиликата аммония.

**Ключевые слова:** красный шлам, фторирование, гидрофторид аммония, аморфный кремнезем, хвосты мокрой магнитной сепарации.

В настоящее время образующиеся в процессе переработки различных руд кремнийсодержащие отходы (хвосты мокрой магнитной сепарации обогащения титаномагнетитов (ХММС) и красный

шлам переработки бокситов на глинозем по способу Байера (КШ)) с содержанием кремния от 10 до 50% направляются с производства на шламовые поля. В то время как  $\text{SiO}_2$  может быть использован для изготовления комплексных фторидов кремния ( $\text{Me}_2\text{SiF}_6$ ). Кремнезем является компонентом тепло- и огнестойких резин, строительных смесей и полимерных материалов, мелкокристаллический используется для создания носителей катализаторов. Высокочистый аморфный кремнезем применяется в наукоемких отраслях производства — электронике, энергетике, оптике, металлургии.

С увеличением объемов выпускаемых продуктов увеличивается и количество шлама, что приводит к необходимости строительства новых шламонакопителей и безвозвратным потерям части ценных компонентов исходного сырья. Исходя из этого, можно предположить, что тема переработки накопленных и текущих отходов будет актуальна.

Цель работы — изучение процессов взаимодействия техногенного сырья с гидрофторидом аммония  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и разработка фторидного метода, позволяющего получить такие ценные продукты, как гексафторсиликат аммония и наноразмерный диоксид кремния.

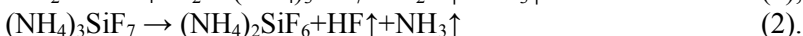
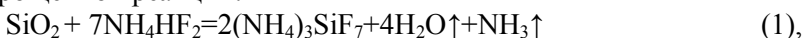
Известно, что  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , находясь при спекании при температурах от 126 до 230°C в расплавленном состоянии, является активным. Взаимодействуя с оксидными составляющими, он образует комплексные фториды аммония, которые могут быть разделены в соответствии с их физико-химическими свойствами. Наиболее изученным является твердофазное фторирование с использованием  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , а также  $\text{NH}_4\text{F}$ , направленное на переработку ильменитов и небокситовых руд (каолины, высокоглиноземистые сланцы, анортозиты, щелочные алюмосиликаты и др.) [1, 2, 3].

В данной работе рассмотрено фторирование поликомпонентного техногенного сырья не только методом спекания, но и при гидрохимического выщелачивании раствором  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . Одной из поставленных задач было получение данных об изменении фазового состава исходных веществ и физико-химическое обоснование возможности разделения и получения ценных продуктов.

Для детального изучения поведения компонентов техногенных отходов были изучены термограммы твердофазных реакций фторирования оксидов железа (III), кальция, алюминия, кремния, титана, карбоната кальция и трехкальциевого алюмината  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Навески смесей сухих отходов и  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , взятые при недостатке,

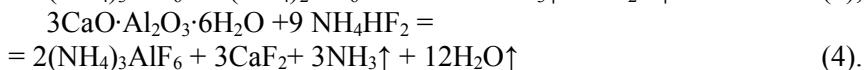
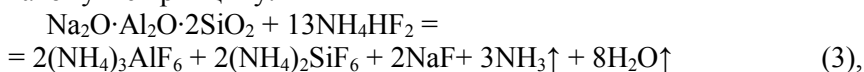
избытке или при нестехиометрическом количестве  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , помещали в никелевые тигли и нагревали при атмосферном давлении со скоростью  $5^\circ/\text{мин}$  до  $500^\circ\text{C}$  (дериватограф Thermoscan-2). Методами рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и химического анализа исследован фазовый и элементный состав промежуточных и конечных продуктов, изучены их морфологические и структурные характеристики.

Фторометаллаты аммония и простые фториды являются продуктами реакций фторирования компонентов сырья. Наибольший интерес представляет гексафторосиликат аммония — продукт разложения гептафторосиликата аммония, образующегося в результате взаимодействия  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  с силикат-содержащими соединениями по упрощенной реакции:



Согласно данным дифференциально-термического анализа (ДТА) (рисунок 1) и РФА реакций фторирования было показано, что дегидратация смесей КШ с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и комплексных фторидов металлов из состава шлама  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  и  $\text{CaF}_2$  начинается при комнатной температуре. При недостатке фторизирующего агента образуется в большей степени  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . На кривой **а** на рисунке 1 отсутствует экзо-эффект при  $160\text{-}180^\circ\text{C}$  соответствующий разложению  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$  по реакции (2), образовавшегося в стехиометрической смеси (кривая **б** на рисунке 1). В присутствии избытка  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  в интервале температур  $180\text{-}270^\circ\text{C}$  этот эффект проявляется плечом при разложении избытка фторизирующего реагента, а также ступенчатом разложении комплексных фторометаллатов аммония и сублимацию гексафторосиликата аммония (кривая **в** на рисунке 1). При повышении температуры до  $320\text{-}350$  и  $\geq 400^\circ\text{C}$  комплексные фториды алюминия, железа, титана превращаются в простые и оксиды/ оксифторид железа (III) [4].

Более сложные соединения, входящие в состав КШ, например, алюмосиликат натрия и трехкальциевый алюминат фторизируются по такому же принципу:



Результаты РФА показали, что при фторировании в условиях изотермического отжига термическое разложение гексафторометаллатов аммония для Al и Fe (III) происходит через образование тетрафторометаллатов аммония. Кальций из его соединений ( $\text{CaCO}_3$  и ТКГА) по эндо-термическим реакциям превращается во фторид кальция  $\text{CaF}_2$  при температурах до  $\sim 100^\circ\text{C}$ . При температуре около  $340^\circ\text{C}$  гексафторсиликат аммония возгоняется. На этом его свойстве основана сублимационная очистка кремния от примесей.

Основным компонентом ХММС является пироксен, содержащий около 50 мас. %  $\text{SiO}_2$ , поэтому термограмма фторирования техногенного отхода приведена в сравнении с термограммой фторирования кремнезема (рисунок 1 г, д). Следует отметить, что взаимодействие компонентов ХММС, также как и КШ начинается при растирании смеси при комнатной температуре с максимумом эндо-эффекта при  $110^\circ\text{C}$ , отвечающий за образование  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ . Одновременно с разложением  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  происходит образование фторидов комплексных  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{AlF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{FeF}_6$  и простых  $\text{NaF}$  с удалением аммиака и воды. Эндо-эффект при  $270^\circ\text{C}$  на кривой д рисунок 1 отвечает разложению  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$  и гидрофторида аммония. На кривой г рисунок 1 этот эффект отсутствует, так как фторирующий агент был полностью израсходован в реакциях комплексообразования. Сублимация  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  в случае фторирования кремнезема протекает при более высоких температурах  $320\text{--}390^\circ\text{C}$ , в случае ХММС — при  $300\text{--}350^\circ\text{C}$ .

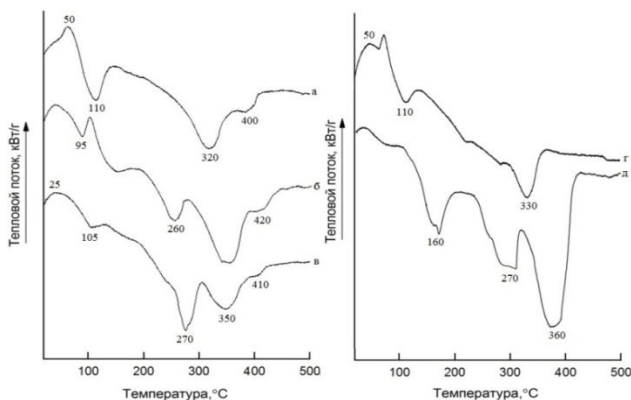
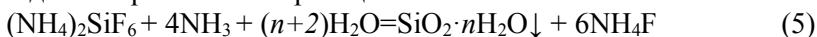


Рис. 1. Дифференциально-термические кривые процессов фторирования КШ, масс. отношения  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ :КШ: **а** — 1:1, **б** — 1:2, **в** — 1:3; в молярных отношениях: **г** — ХММС, **д** —  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Гидрохимическое фторирование ХММС и КШ раствором  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  показало возможность отделения кремния в виде растворимого комплекса  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . Фторирование вели 20-40% раствором  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  при перемешивании при температуре 90-95°C в течение 4-5 часов. Фтороаммонийные комплексные соли алюминия, железа и титана остаются в нерастворимом остатке. Охлажденную пульпу разделяли центрифугированием, в фугате также обнаруживаются фториды кальция, магния, натрия и часть непрореагировавших исходных соединений [5]. Из осветленного кремнийсодержащего раствора гидролизом аммиаком до pH 9-10 при комнатной температуре осаждается кремнезем по реакции:



В зависимости от состава взятого исходного сырья изменялась степень разложения и чистота конечного продукта – кремнезема. Гидрохимическим выщелачиванием КШ с содержанием ~20 мас.% диоксида кремния 20 %-ным раствором  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  получен кремнийсодержащий раствор, из которого по реакции 5 выделен рыхлый осадок. Химический анализ нескрытого остатка показал, что  $\geq 90\%$  кремния перешло в раствор. Содержание основного вещества  $\text{SiO}_2$  в аморфном кремнеземе составило не менее 98%. В данном случае примесными компонентами являются ультрамелкодисперсные золи нерастворимых соединений кальция, железа, алюминия, оставшиеся в кремнийсодержащем растворе после разделения пульпы. На рентгенограмме кремнезема, полученного из раствора выщелачивания КШ, присутствует характерное для аморфного кремнезема гало, по результатам ДТА образец термопассивен. Площадь удельной поверхности (метод БЭТ) составляет 320 м<sup>2</sup>/г. На основании этой величины предполагая сферическую форму частиц по формуле  $D = 6/S_{\text{уд}} \cdot \rho$  с учетом средней плотности для  $\text{SiO}_2$  ( $\rho \approx 1,9$  г/см<sup>3</sup>) рассчитан средний диаметр частиц равный 10 нм. Площадь пор составляет  $S_{\text{пор}} 97,47$  м<sup>2</sup>/г, объем —  $V_{\text{пор}} 0,0584$  см<sup>3</sup>/г.

После проведения аналогичного процесса для ХММС (~50%  $\text{SiO}_2$ ) из кремнийсодержащего раствора нейтрализацией аммиаком до pH 9 был выделен кристаллический осадок. По данным РФА получен  $\beta$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  — термически стойкая модификация криптогалита с кубической кристаллической решеткой. Основной примесью этого продукта по данным элементного химического анализа являются соединения титана (<0,5 мас.% Ti). На основании содержания

кремния установлено, что в выделенном  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  присутствует так же и диоксид кремния. Осадок характеризуется высокой хрупкостью, при растирании достигается размер кристаллитов 150 нм. Площадь удельной поверхности  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  составляет  $17,78 \text{ м}^2/\text{г}$ , продукт характеризуется развитой поверхностью —  $S_{\text{пор}} 5,73 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\text{пор}} - 0,0034 \text{ см}^3/\text{г}$ . Термограмма продукта показывает единственный экзо-термический эффект с максимумом при температуре  $380^\circ\text{C}$ , отвечающий возгонке  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  с убылью массы 99%.

В последующих опытах из более разбавленного по кремнию раствора выщелачивания ХММС либо при гидролизе 10%-ным раствором аммиака был получен диоксид кремния. Электронные микрофотографии нанодисперсного кремнезема представлены на рисунке 2. Средний размер частиц полученного  $\text{SiO}_2$  составил  $\sim 190 \text{ нм}$ , удельная поверхность варьируется в пределах  $240\text{-}300 \text{ м}^2/\text{г}$ , объем пор —  $0,25\text{-}0,28 \text{ см}^3/\text{г}$ .

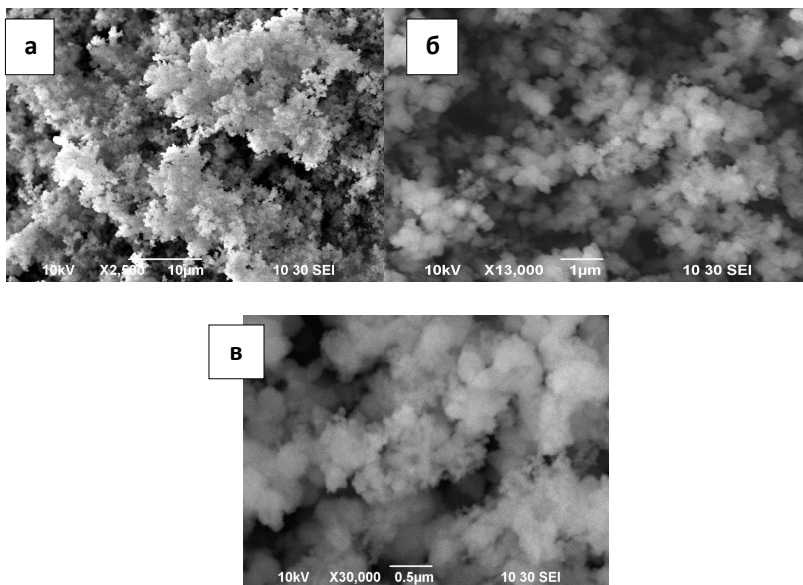


Рис. 2. Микрофотографии  $\text{SiO}_2$  из ХММС, увеличение: **а** —  $\times 2500$ , **б** —  $\times 13\,000$ , **в** —  $\times 30\,000$

На основании полученных результатов выявлено, что условия синтеза определяют физико-химические свойства аморфного крем-

незема, а также степень его извлечения. Из фторидного раствора выщелачивания кремния при варьировании условий нейтрализации удастся выделить кремнийсодержащие продукты, идентифицированные как гексафторосиликат аммония и аморфный диоксид кремния. В осадке  $\text{SiO}_2$  при хорошей промывке гидролизного осадка от маточного раствора, а также при разделении кремнийсодержащего раствора и нерастворимого остатка удастся отделить примеси Са, Fe, Ti и Al. Однако метод спекания с последующим улавливанием газообразного кремнийсодержащего продукта фторирования является более эффективным приемом для получения высокочистого кремнезема. Кроме того, определено, что отходы переработки титаномагнетитов — ХММС по сравнению со шламами глиноземного производства являются более упорным трудно вскрываемым сырьем для гидрохимического фторирования. Для повышения степени извлечения кремния необходим длительный размол исходного материала. Выход кремнезема зависит не только от температуры выщелачивания и продолжительности обработки, но и от дисперсности исходного сырья.

В результате, предложен достаточно эффективный способ извлечения из техногенных отходов  $\text{SiO}_2$  с размером частиц и высокими гидрофобными свойствами из отходов производства, которые не имеют в настоящее время целесообразного применения, и складируются на шламовых полях.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы Президиума Уральского отделения РАН, проект № 15-11-3-20.*

### **Литература**

1. Борисов В.А., Дьяченко А.Н., Кантаев А.С. Определение оптимальных параметров сублимационной очистки гексафторосиликата аммония от примесей // Изв. Томского политехн. университета.2010.Т. 317, № 3. С. 73–76.
2. Римкевич В.С., Сорокин А.П., Гиренко И.В. Фторидная технология переработки кианитовых концентратов с комплексным извлечением полезных компонентов // Цветная металлургия.2014, №3.С.137–147.
3. Куриленко Л.Н., Лапташ Н.М., Меркулов Е.Б., Глущенко В.Ю. О фторировании кремнийсодержащих минералов гидродифторидом аммония // Эл. журнал «Исследовано в России».2002.130/021011.С. 1465–1471.

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

5. Демьянова Л.П., Макеева Т.Б., Буйновский А.С. Структурно-фазовые изменения природного кристаллического кварца в процессе фторидной переработки // Стекло и керамика.2011, №11.С. 7–10.

#### NANO-SIZED SILICON DIOXIDE PRODUCTION TECHNOLOGY FROM INDUSTRIAL WASTE

*I. S. Medyankina*, student, junior researcher,  
Federal State Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS  
Russia, 620990, Ekaterinburg, Pervomayskaya Str., 91  
E-mail: lysira90@mail.ru

*L. A. Pasechnik*, PhD, senior researcher,  
Federal State Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS  
Russia, 620990, Ekaterinburg, Pervomayskaya Str., 91  
E-mail: pasechnik@ihim.uran.ru

*V.M. Skachkov*, PhD, researcher,  
Federal State Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS  
Russia, 620990, Ekaterinburg, Pervomayskaya Str., 91  
E-mail: vms@weburg.me

The processes of the solid-state and hydrochemical fluorination process of alumina production red mud and tailings of wet magnetic separation of titanium magnetite ores by ammonium hydrogen fluoride was studied. Data on changes in the phase composition of the raw materials, the conditions of formation and decomposition of intermediate compounds were obtained. The chemical composition, structural and morphological characteristics of the intermediate of hydrochemical leaching by ammonium hydrofluoride — ammonium hexafluorosilicate and the final desired product — nanosized amorphous silica have been identified

The sintering with  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  under optimum conditions provide high purity amorphous silica generated from the solution by the entrapment of sublimated ammonium hexafluorosilicate

*Keywords:* red mud, fluorination, ammonium hydrofluoride, amorphous silica, tailings of wet magnetic separation.