

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела Уральского отделения
Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН)

На правах рукописи



Медянкина Ирина Сергеевна

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

1.4.4 Химические науки (Физическая химия)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

:

Научный руководитель:
к.х.н. Пасечник Лилия Александровна

Екатеринбург – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1 Многокомпонентные кремнийсодержащие оксидные системы техногенного происхождения: красный шлам и хвосты мокрой магнитной сепарации	13
1.2 Фтороаммонийная технология переработки многокомпонентных систем	22
1.3 Способы получения, характеристика и применение аморфного SiO ₂	26
1.4 Получение функциональных материалов на основе аморфного SiO ₂	29
1.4.1 Силикат кальция – волластонит.....	29
1.4.2 Гидроксосиликат кобальта – фотокаталитический материал.....	31
1.4.3 Силикат и алюминат кобальта	33
1.4.4 Натрийхромовый силикат	35
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1	37
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	38
2.1 Объекты исследования – красные шламы и хвосты мокрой магнитной сепарации	38
2.2 Используемые реактивы.....	44
2.3 Методики проведения экспериментов	44
2.3.1 Методика твердофазного фторирования.....	45
2.3.2 Методика гидрохимического выщелачивания.....	46
2.3.3 Методика получения аморфного кремнезема.....	46
2.3.4 Синтез гидроксосиликата кобальта	47
2.3.5 Синтез силикатов и композитов на основе кремнезема.....	47
2.4 Химический анализ.....	48
2.5 Дифференциальный термический анализ.....	48
2.6 Рентгенофазовый анализ	48
2.7 Спектроскопические методы	48
2.8 Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия.....	49
2.9 Измерение пикнометрической плотности	50
2.10 Измерение размера частиц и удельной площади поверхности	50
2.11 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	50
2.12 Определение фотокаталитической активности.....	51
2.13 Прогнозирование параметров выщелачивания	51
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 2	53
ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КРЕМНЕЗЕМА ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ NH ₄ NH ₂	54

3.1 Термодинамическое обоснование процесса фторирования.....	56
3.2 Спекание монооксидов и техногенного сырья с гидрофторидом аммония	60
3.2.1 Фторирование гематита в составе низкокремнистого красного шлама (НКШ)	61
3.2.2 Фторирование оксидов алюминия и кальция в составе техногенных отходов	65
3.2.3 Фторирование высококремнистых техногенных отходов (ХММС и ВКШ)	69
3.3 Гидрохимический процесс	74
3.3.1 Кинетическое исследование выщелачивания SiO_2 из ХММС	77
3.3.2 Математическое моделирование выщелачивания SiO_2 из ХММС.....	85
3.4 Получение аморфного SiO_2 разложением кремнефторидных растворов.....	88
3.5 Свойства кремнезема, полученного из техногенного сырья: структурные характеристики, элементный состав, морфология поверхности.....	94
3.6 Разделение компонентов остатка фторидов	98
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3	99
ГЛАВА 4. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ	101
4.1 Получение и свойства волластонита на основе кремнезема техногенного происхождения .	102
4.2 Получение и свойства кобальтсодержащих материалов на основе кремнезема	104
4.3 Синтез и свойства натрийхромового силиката	113
4.4 Получение гидроксосиликата кобальта	116
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4	126
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	127
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	129
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	130

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность 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. В нашей стране в настоящее время растет спрос на аморфный кремнезем, производственные мощности отечественных предприятий загружены практически полностью, несмотря на это, из требуемых 60 тыс. т (основной потребитель – резинотехническая отрасль) производится только 4 тыс. т, всё остальное импортируется. Промышленность выбирает наиболее традиционное и богатое по кремнию сырье – кварциты, пески, перлит, нефелин, обсидиан, для которого 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 более 600 млн тонн соответственно кремнеземсодержащих тонкоизмельченных отходов [1, 2]. Извлечение лишь одного ценного компонента из комплексных руд приводит к неуклонному росту объемов техногенных месторождений. Проводимая рекультивация шлакоотвалов, которые фактически являются техногенными месторождениями, снимает лишь вопрос пылеуноса за счет покрытия слоем инертных отходов и почвы с последующим травопосевом [3]. Известные технологии не используются в промышленном масштабе: в случае применения пирометаллургических процессов увеличивается энергозатратность, в известных кислотных схемах силикатная основа минералов препятствует взаимодействию целевых компонентов с реагентом. Несомненно, удаление кремнеземсодержащей составляющей представляет определенные химические трудности, решение которых является актуальной задачей. Кроме того, остается открытым вопрос увеличения номенклатуры конечных продуктов переработки, которые могут быть применены в современных технологиях.

В ИХТТ УрО РАН проводятся исследования по созданию способов комплексной переработки КШ, включая процессы доизвлечения остаточных глинозема и натрия, извлечения скандия и др. редкоземельных элементов, обогащения остатка по содержанию железа, но до сих

пор данные технологии не внедрены на предприятиях. В настоящей работе представлен результат применения фторидной технологии вскрытия, которая позволит уменьшить количество отвалов и шламохранилищ различных по составу и происхождению упорных кремнеземсодержащих соединений с получением смеси простых фторидов, комплексных фторометаллатов и раствора гексафторосиликата аммония, пригодного для получения аморфного кремнезема. Известно, что в настоящее время его получают из природного минерального сырья – нефелина, обсидиана, перлита, кварцевого песка, что требует затрат на горнодобывающие работы. Для исследования взяты распространенные отходы глиноземного производства – красные шламы (КШ) алюминиевых заводов «ОК РУСАЛ – БАЗ и УАЗ», глиноземного завода КНР (CHALCO, провинция Хэнань) и отходы обогащения низкотитанистых ванадий содержащих титаномагнетитов ОАО Качканарский ГОК ЕВРАЗ-Холдинга – хвосты мокрой магнитной сепарации (ХММС).

Поскольку силикаты входят в основу минералогического (фазового) состава, как красного шлама, так и хвостов мокрой магнитной сепарации одним из важных конечных продуктов гидрофторидной технологии, наряду со смесью фторидных соединений, будет аморфный кремнезем. SiO_2 находит свое применение в виде адсорбента и поглотителя, носителя активной фазы в катализаторах и для газовой хроматографии; наполнителя, в том числе армирующих волокон для полимерных систем; загустителя дисперсионных сред, связующее для формовочных материалов, для создания солнечных батарей, микроэлектроники, наполнителей в фармацевтической промышленности, стабилизаторов суспензий и др. [4, 5]. Модификация поверхности дисперсного кремнезема, например путем введения металлов переменной валентности позволяет направленно изменять его технологические характеристики и использовать в качестве пигмента, катодного материала, в окислительно-восстановительном катализе.

Рост исследований в областях науки и техники, базирующихся на использовании различных форм кремнезема и функциональных материалов на его основе, требует поиска перспективных источников извлечения кремния и новых методов их переработки. Таким образом, разработка технологии разделения многокомпонентных силикатных систем, в том числе и промышленных отходов – красных шламов и хвостов мокрой магнитной сепарации с выделением индивидуальных оксидов (кремнезема)/фторидов/фторометаллатов и возвратом в процесс активных реагентов, является актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования

Исследование фторида аммония и его соединений в нашей стране проводят с 40-ых годов двадцатого века. С конца 70-ых годов в научной литературе появляются данные по фторированию различных соединений. Э. Г. Раков, д.х.н., профессор РХТУ

им. Д. И. Менделеева и его коллеги внесли значительный вклад в изучение свойств фтороаммонийных соединений и неорганических фторидов. Фторидные технологии применяются в электролитическом получении алюминия, осаждении и рафинировании металлов, при разделении ряда редких металлов, обогащении урана, в качестве флюсов при пайке специальных сталей, как катализаторы многих химических процессов. Исследованию фторидных и фтороаммонийных способов переработки различных соединений посвящены работы представителей школы фторидных технологий в нашей стране: Карелин А. И., Буйновский А. С., Софронов В. Л. (СТИ НИЯУ МИФИ), гидрофторирование топаза, циркона, берилла и др. – Медков М. А., Мельниченко Е. И., Лапташ Н. М. (ИХ ДВО РАН), монацитовых концентратов – Дьяченко А. Н., Крайденко Р. И. (НИ ТПУ). Известно применение гидрофторида аммония зарубежными коллегами из Китая (Zhaochu Hu, Tao JIANG), ЮАР (J. T. Nel), Аргентины (Mario H. Rodriguez), США (Matthew J. O'Hara) для выделения ценных компонентов из руд, элементного анализа веществ и т.д.

Исследования по переработке красного шлама различными методами (кислотное вскрытие, выщелачивание, карбонизация и т. д.) ведутся в каждой, имеющей глиноземное производство, стране. В РФ такие работы проводятся в РХТУ им. Д. И. Менделеева, ОК РУСАЛ, УрФУ им. Первого Президента России Б. Н. Ельцина, МИСИС, ИМЕТ им. Байкова, ИМЕТ УрО РАН, АО «Уралмеханобр».

Наша работа направлена на применение фтороаммонийного способа для удаления кремния из красного шлама и хвостов мокрой магнитной сепарации с получением в виде конечного продукта – высокодисперсного кремнезема.

Соответствие диссертационной работы плану НИР и приоритетам развития науки

Работа выполнена в рамках приоритетного направления развития науки и техники в РФ «Рациональное природопользование», в рамках программы ФНИ государственных академий наук, Раздел 5 «Химические науки и науки о материалах», Подраздел 46 «Физико-химические основы рационального природопользования и охраны окружающей среды» по темам 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. № АААА-А19-119031890028-0), а также при финансировании по комплексной программе УрО РАН по гранту № 15-11-3-20 «Физико-химическое обоснование технологий рециклинга техногенных отходов переработки бокситов и медных руд Урала с получением кремнийсодержащего и полиметаллического концентратов» (гос. рег. №0397-2015-0015). Диссертационная работа соответствует перечню критических

технологий РФ: «Получения и обработки, функциональных наноматериалов; мониторинга и прогнозирования состояния окружающей среды, предотвращения и ликвидации ее загрязнения». Исследования, положенные в основу работы, удостоены стипендий Президента РФ и Губернатора Свердловской области за 2016-2017 уч. год и премии Губернатора Свердловской области для молодых ученых «За лучшую работу в области охраны окружающей среды и рационального природопользования» в 2021 году (Указ № 19-УГ от 20.01.2022 г.).

Объекты исследования

Техногенные кремнийсодержащие образования – ХММС и КШ; аморфный SiO_2 , являющийся конечным продуктом процесса фторирования; силикат кобальта, алюминат кобальта и натрийхромовый силикат.

Предмет исследования

Способ фтороаммонийной переработки техногенных отходов с получением высокодисперсного кремнезема и других функциональных материалов на его основе.

Целью работы является установление закономерностей и механизма фазообразования в реакциях фторирования кремнийсодержащих многокомпонентных систем и разработка подходов селективного выделения аморфного SiO_2 .

В рамках поставленной цели были сформулированы и решены следующие **задачи**:

1. Обосновать возможность фторирования и удаление кремния из шламов глиноземного производства и отходов обогащения титаномагнетитов.
2. Установить влияние состава сырья, количества реагента, температуры, продолжительности и др. значащих факторов на процессы твердофазного и гидрохимического фторирования.
3. Предложить оптимальные условия селективного выделения соединений кремния.
4. Определить влияние условий разложения кремнийсодержащих растворов на состав и свойства SiO_2 .
5. Разработать способы создания функциональных материалов, с использованием SiO_2 , выделенного из техногенного сырья.

Методология и методы исследования

Методология работы заключается в рассмотрении фторидных систем в рамках переработки техногенных отходов. В настоящем исследовании обоснован выбор фтороаммонийного метода с выявлением особенностей поведения компонентов сырья. В работе использованы различные современные способы синтеза, математическое моделирование процесса, экспериментальные методы изучения структурных, физико-химических, оптических и функциональных свойств, такие как химический и рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, дифференциально-термический анализ, пикнометрия, измерение удельной

площади поверхности и определение размеров частиц методом динамического светорассеяния. Оценка микроструктуры и химического состава проведена с помощью сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом. Полнота протекания реакций при заданных параметрах оценивалась с помощью рентгеновской дифракции на порошках. Идентификация фаз их данных РФА проведена с помощью программы STOE WinXPOW и базы данных PDF-2 (2016). Термодинамическое моделирование проведено с использованием программного комплекса HSC Chemistry 6. Твердофазные термохимические процессы реализовывали, используя сконструированный лабораторный реактор из никелевого сплава, смонтированный на основе муфельной печи ПМ-12М2П, имеющей зону охлаждения и снабженный отверстием для выхода газообразных продуктов и их поглощения дистиллированной водой. Гидрохимическое выщелачивание и осаждение кремнегеля выполнялось во фторопластовых емкостях.

Научная новизна работы:

1. Впервые изучены реакции взаимодействия гидрофторида аммония с многокомпонентными оксидными системами в составе техногенных отходов (КШ, 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 $\text{pH}=8-9$ при температурах $25-50\text{ }^\circ\text{C}$ позволяет получить после отделения и сушки высокодисперсный SiO_2 с содержанием примесей не более $1-2\%$.

5. На основе выделенного аморфного SiO_2 разработаны способы синтеза составов, содержащих в качестве функциональных соединений CaSiO_3 , Co_2SiO_4 , CoAl_2O_4 и $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$; оценены структурные и физико-химические характеристики.

Положения, выносимые на защиту:

1. Термодинамическая оценка и экспериментальные результаты фторирования техногенных отходов (КШ, ХММС); последовательности фазообразования основных компонентов сырья в присутствии NH_4HF_2 в области температур от 25 до $500\text{ }^\circ\text{C}$.
2. Кинетика и механизм гидрохимического удаления кремния из ХММС растворами NH_4HF_2 . Математическое моделирование процесса выщелачивания кремния из ХММС.
3. Оценка влияния состава сырья, соотношения компонентов, продолжительности и температуры фторирования на выход и состав кремнийсодержащего продукта.
4. Экспериментальные результаты по гидролизу кремнефторидного раствора (состав, pH , продолжительность, температура); состав и свойства аморфного кремнезема.
5. Способы использования выделенного кремнезема для синтеза функциональных составов и оценка их свойств.

Теоретическая и практическая значимость

1. Проведенные термодинамические исследования вносят вклад в расширение представлений о реакционной способности многокомпонентных кремнийсодержащих оксидных систем и являются фундаментальными справочными данными.
2. Полученные результаты по применению фтороаммонийного способа для разделения компонентов техногенных отходов вносят вклад в развитие методологической базы для переработки широкого спектра силикатных систем.
3. Получены новые сведения о фазообразовании в многокомпонентных кремнийсодержащих системах под воздействием гидрофторида аммония, влиянии состава сырьевой смеси и условий взаимодействия на состав и структуру образующихся фторидов и оксидов.
4. Результаты исследований процессов фторирования оксидных минералов, как в твердой фазе, так и гидрохимическим выщелачиванием, а также данные по осаждению соединений кремния из фторидных растворов будут востребованы при разработке и оптимизации переработки кремнийсодержащих многокомпонентных техногенных отходов, в частности стадии селективного извлечения кремния и стадии гидролитического разложения растворов, содержащих продукты фторирования, с получением аморфного SiO_2 .

5. Получен аморфный кремнезем, соответствующий ГОСТ 14922–77, путем фторирования при низких энергозатратах на стандартном оборудовании с регенерацией фторирующего агента.
6. Предложены функциональные составы, синтезированные на основе аморфного кремнезема, которые могут быть использованы как фотокатализатор (гидроксосиликат кобальта) и в качестве пигментирующих наполнителей соответствующего состава цвета (синего, зеленого и сиреневого). Применение нетрадиционного сырья и снижение температуры синтеза позволит повысить эффективность производства.

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.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4 Физическая химия в пунктах 2, 5, 7, 12 области исследований: 2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов; 5. Изучение физико-химических свойств систем при воздействии <...> высоких температур и давлений; 7. Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация; 12. Физико-химические основы процессов химической технологии.

Достоверность результатов и апробация работы

Достоверность результатов определяется совокупностью полученных экспериментальных и теоретических данных, дополняющих друг друга, использованием современных методов синтеза и аттестации образцов. Результаты работы были доложены и обсуждены на 28 всероссийских и международных конференциях: Международная молодежная научная конференция: «Физика. Технологии. Инновации» (Екатеринбург, 2015-2023), Информационная школа молодого ученого (Екатеринбург, 2015, 2016), Междисциплинарный молодежный форум с международным участием «Новые материалы» (Москва, 2015), Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2016, 2021, 2022), XXXII Российская молодежная

научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.А. Тагер (Екатеринбург, 2022), VI Международная молодежная школа-семинар «Наноматериалы и технологии» (Улан-Удэ, 2016), 7th International IUPAC Conference on Green Chemistry (Москва, 2017), XV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России (Санкт-Петербург, 2016), XX и XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016; Санкт-Петербург, 2019), Всероссийская научная конференция с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Уде, 2022), Международная научная конференция «Современные технологии производства цветных металлов» (Екатеринбург, 2022), The XII international conference on chemistry for young scientists «MENDELEEV 2021» (Санкт-Петербург, 2021), Конгресс с международным участием и научно-технической конференцией молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» (ТЕХНОГЕН) (Екатеринбург, 2019, 2021, 2023), XIV Симпозиум «Термодинамика и материаловедение» (Екатеринбург, 2022), 4th International Bauxite Residue Valorisation and Best Practices Conference (Греесе, 2022), Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2023», секция «Химия» (Москва, 2023), IV Всероссийская конференция с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» (Апатиты, 2023), НПК «Фторидные материалы и технологии» ИОНХ РАН (Москва, 2024).

Личный вклад автора заключается в выборе теоретических и экспериментальных методов решения поставленных задач, планировании и проведении экспериментальных исследований и получении экспериментальных данных, анализе литературы по теме работы. Постановка цели и задач исследования была проведена совместно с научным руководителем – к.х.н. Л.А. Пасечник. Синтез всех образцов был выполнен лично автором. Структурная аттестация образцов, определение площади удельной поверхности, размера частиц, микроскопические и спектрофотометрические исследования были выполнены автором. Обработка, анализ и интерпретация всей совокупности экспериментальных данных, обобщение результатов, подготовка публикаций, формулировка выводов и защищаемых положений диссертации выполнены автором совместно с научным руководителем. Исследование фотокаталитической активности гидроксосоликата кобальта выполнено к.х.н. Л.Ю. Булдаковой и к.х.н. М.Ю. Янченко. Спектры диффузного отражения силикатных материалов получены совместно с к.х.н. О.А. Липиной. ИК-спектроскопия выполнена в ИОС УрО РАН. Фотоэлектронные спектры гидроксосоликата кобальта записаны д.х.н. М.В. Кузнецовым. Просвечивающая электронная микроскопия проведена в Институте катализа СО РАН к.х.н.

Е.Ю. Герасимовым. Математическое моделирование процесса выполнено совместно с к.х.н. И.С. Поповым. Съемка спектров рентгеновской дифракции осуществлялась сотрудниками Лаборатории структурного и фазового анализа. Обсуждение и подготовка к публикации докладов и статей происходили совместно с соавторами.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, описывающей объекты и методики исследований, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 149 страницах печатного текста без приложений, содержит 28 таблиц и 77 рисунков. Список литературы включает 240 источников.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Многокомпонентные кремнийсодержащие оксидные системы техногенного происхождения: красный шлам и хвосты мокрой магнитной сепарации

В настоящее время исследователи во всем мире рассматривают техногенные отходы (глиноземного производства, обогатительных фабрик и других металлургических предприятий) как многокомпонентные оксидные системы, потенциальное полиметаллическое сырье, которое, несомненно, является источником железа, алюминия, титана, циркония, РЗЭ и др. Разработка новых техногенных месторождений важна для обеспечения сырьевой базы России вышеперечисленных металлов и развития отечественной промышленности. Такие техногенные отходы, как красный шлам (КШ) и хвосты мокрой магнитной сепарации титаномагнетитовых руд (ХММС) содержат в составе значительное количество кремния в виде силикатов, что затрудняет процессы вскрытия минералов. Для решения этой проблемы необходимы технологические подходы, позволяющие разрушить силикатную матрицу и селективно отделить кремнезем, одновременно превращая остальные компоненты в ликвидные для промышленности сырье или конечные продукты. В разделах ниже будет дана характеристика техногенных отходов с различным содержанием кремния и рассмотрены способы их переработки, предлагаемые исследователями.

Сотни гектар земли занимают токсичные и создающих экологические угрозы щелочные шламовые поля глиноземных заводов. Извлечение оксида алюминия Al_2O_3 на заводах не превышает 80–90 %. При этом на 1 т полезного продукта образуется от 1 до 2,5 т отходов – красных шламов (КШ). В мире уже накоплено более 4,6 млрд т КШ [6, 7]. Состав и крупность красных шламов в значительной степени зависят от исходного сырья – бокситов или нефелинов. Это техногенное сырье является экологически опасным, так как имеет высокую щелочность. В его состав входят как исходные минералы сырья, так и вторично образованные, такие как гематит, шамозит, гетит, кальцит и сложные алюмосиликаты. Размер частиц варьируется широко – от 100 нм до 1 мкм [8]. Сложность переработки техногенных отходов в первую очередь заключается в том, что необходимо комбинирование эффективных и энергосберегающих физико-химических способов обогащения с химико-металлургическими методами (пирометаллургические и гидрохимические, автоклавное выщелачивание, электрохимическое и биологическое окисление), а также адаптация процессов и аппаратов для вскрытия и трансформации химически стойких компонентов [9].

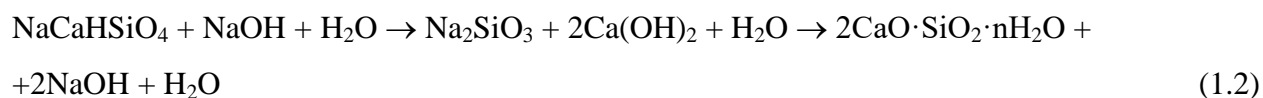
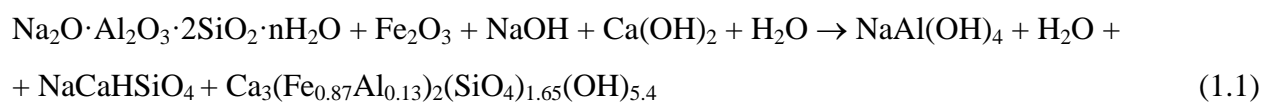
В течение многих лет ведутся работы по изысканию рациональной технологии комплексной переработки КШ, который выводится вшламоотвалы в виде высокодисперсной

пульпы, состоящей из алюмосиликатов, гидроксидов или оксидов железа, титана, кальция и кремния, а также гидроксида натрия и некоторых других компонентов [10]. Однако предприятия продолжают тратить значительные средства на содержание, обслуживание и рекультивацию шламохранилищ для обеспечения безопасного хранения отходов, но не на утилизацию.

В зависимости от состава глиноземсодержащего сырья (моногидроксидные – диаспоровые и бемитовые, тригидроксидные – гиббситовые и смешанного состава – диаспор-бемитовые, бемит-гиббситовые, шамозит-бемитовые, шамозит-гиббситовые, гиббсит-каолинитовые, гетит-шамозит-бемитовые и пр.) и технологии его переработки (метод Байера, спекания или комбинированный) содержание кремния в конечном шламе варьируется от 7 до 30 %. Красный шлак от переработки в присутствии 3–5 % CaO диаспоровых Североуральских бокситов с кремневым модулем $\mu\text{Si} = 10\text{--}12$ (отношение содержания оксида кремния к суммарному содержанию оксидов алюминия и железа в сырье) имеет следующий средний состав, масс. %: 44,5 Fe₂O₃; 14,5 Al₂O₃; 12,0 CaO; 9,0 SiO₂; 5,0 Na₂O; 4,0 TiO₂; ~0,02 редкоземельные металлы. Минералогический состав представлен гидроалюмосиликатом натрия – содалитом (40 %), бемитом (4 %), гематитом (15 %), кальцит-доломитом (3 %), пиритом (2 %) и некоторыми другими [3, 11]. Для предприятий Китая характерен высококремнистый шлак (ВКШ), например (Guizhou), следующего состава, масс. %: 38,4 CaO; 25,9 SiO₂; 8,5 Al₂O₃; 5,0 Fe₂O₃; 4,4 TiO₂; 3,1 Na₂O; 1,50 MgO; 0,2 K₂O [12]. Усредненный состав различных по происхождению КШ можно представить следующим образом, масс. %: 5–45 Fe₂O₃; 10–25 Al₂O₃; 10–26 SiO₂; 2–10 Na₂O; 12 – 40 CaO; 3–5 TiO₂ [13].

Как можно заметить, с отвальными шламами теряется безвозвратно 10–30 % Al₂O₃ от исходного содержания в боксите и 60–200 кг Na₂O на 1 т товарного глинозема. Это порождает серьезные экологические и технико-экономические проблемы, которые, наряду с загрязнением окружающей среды, сказываются на себестоимости товарной продукции, в том числе в виде мероприятий по обращению с отходами и различных бюджетных отчислений. Вместе с тем отходы из известных сформированных техногенных месторождений [14] можно перерабатывать на стройматериалы, пигменты, коагулянты для очистки сточных вод, извлекать железный концентрат, титан, редкие и редкоземельные металлы, доизвлекать глинозем [13].

На сегодняшний момент известно достаточно большое количество подходов к переработке КШ. Щелочная обработка шлама крепким раствором NaOH (400 г/л) при 80 °С для доизвлечения глинозема может быть интегрирована в технологический цикл завода без применения нового оборудования [15, 16]. Повторное автоклавное вскрытие КШ 45 % раствором NaOH при температуре 200 °С с добавкой Ca(OH)₂ показало доизвлечение 87,5 % Al₂O₃ и 96,4 % Na₂O [16]. Происходящие превращения описываются реакциями (1.1) – (1.2):



Эффективность растворения компонентов красного шлама в соляной, азотной, серной и фосфорной кислотах, а также в их смесях сравнивали в работе [17]. Степень растворения КШ при соотношении Ж:Т 20 мл/г и температуре 85 °С в течение 120 минут составила в растворах 3н кислот: 79,35 % в HCl, 46,21 % в H₂SO₄, 79,70 % в HNO₃ и 41,33 % в H₃PO₄. Однако, наибольшее количество шлама 80,37 % растворилось смесью 3н HCl:3н HNO₃ (1:1) в присутствии 3 % HF. Авторы [18] использовали 8 н H₂SO₄ при соотношении Ж:Т =100: 5 с извлечением 47 % железа при 100 °С в течение 24 ч. Предварительное прокаливании при 600 °С повысило до 97 % сернокислотное растворение железа из КШ [19]. Исследователи [20] обрабатывали КШ щавелевой кислотой под воздействием ультрафиолетового облучения для восстановления Fe(III) с выходом более 90 % Fe(II) в виде оксалатного осадка. Авторы [21] обрабатывали КШ в соляной кислоте для перевода в активную форму перед извлечением металлов. Однако, извлечение Ti, Al, Fe и Na достигло всего 14,23 %, 16,45 %, 15,13 % и 31,90 %, соответственно.

Кислотное вскрытие КШ для извлечения металлов приводит к значительному расходу кислот при нейтрализации с образованием жидких отходов в виде отработанной кислоты. Большой проблемой кислотного выщелачивания является образование силикагеля при растворении кремнеземсодержащих минералов, что существенно затрудняет фильтрацию и приводит к потерям насыщенного ценными металлами раствора с нерастворимым остатком. Наиболее эффективным является комбинирование процессов обжига, плавки и выщелачивания, что позволяет максимально комплексно растворить Ti, Al, РЗЭ из шлама от КШ [6, 7].

Исследователи часто обращают внимание на использование бактериального выщелачивания микроорганизмами – тиобациллами и грибами (*Aspergillus niger*, *Penicillium notatum*, *Penicillium simplicissimum* и *Trichoderma viride*), которые показывают свою эффективность [22, 23]. *P. simplicissimum* оказался наиболее продуктивным; 1880 мг Al/л (солюбилизация 56 %) солюбилизировали при концентрации 3 об. % КШ. Выщелачивание Al из КШ представляется возможным в промышленных масштабах в растворах серной кислоты (химическая экстракция), либо кислот, полученных биологическим путем (экстракция с помощью микроорганизмов) [24]. Но использование органических кислот имеет высокую стоимость и увеличивает продолжительность процесса.

Пирометаллургическое извлечение железа из КШ основано на термической обработке путем плавления в малой / доменной / электрической печи с получением чугуна. Количество

красного шлама может быть снижено применением предварительной магнитной сепарации с отделением минералов железа, что позволяет снизить затраты на энергию и реагенты при последующей переработке [25]. При этом немагнитный остаток может быть применен для производства строительных материалов [26]. Низкая эффективность данного метода в связи с микронным размером частиц, а также взаимным прорастанием и нахождением минералов железа в решетке с диа- и парамагнитными минералами затрудняет его промышленное применение. Поэтому продолжается поиск методов извлечения на первых этапах технологий других макро и микрокомпонентов, таких как Ti, Al, PЗЭ и др. [27]. В то же время, предложены решения для получения чугуна [28] и саморассыпающегося шлака с извлечением глинозема [29]. Образующийся шлак рекомендован для переработки кислотным способом на гипс, удобрения и концентраты редких металлов [30]. Введением КШ до 4 % вместо бентонита при производстве железорудных окатышей достигнуто упрочнение агломерата с повышением производительности агломашин на 5 % [31]. В целом же, для пирометаллургической переработки характерно: большой расход электроэнергии, сложность получения высокочистого железа из-за его ассоциации с силикатными минералами, вредное влияние на футеровку печей щелочей шлама, необходимость удаления алюминия, а также вредных примесей, переходящих в металл – фосфор, марганец, сера, кремний и др.

Имеются разработки по использованию КШ для получения коагулянтов промышленных вод, пигментов и сорбентов цветных металлов и других веществ из сточных вод [32]. В строительстве дорог, фундаментах, производстве черепицы и кирпича может быть использован КШ с добавками СаО, металлургического шлака и портландцемента [33]. Массовое использование КШ для производства строительных материалов, включая цемент, стеклокерамику, кирпич, геополимеры и кровельную черепицу, могло бы устранить или свести к минимуму проблемы, связанные с его утилизацией. Например, в Китае существует завод по производству портландцемента [34].

Еще одним положительным эффектом от использования КШ при получении бетона является сокращение выбросов CO_2 при производстве клинкера из природных материалов [35]. Однако сравнение прочности на растяжение и сжатие, а также модуля упругости легкого бетона (средняя плотность 1685–1789 кг/м³) с эталоном показало, что следует вводить не более 5 % КШ [36]. К проблемам массового использования КШ в цементной промышленности относят его красный цвет и транспортные расходы.

Однако для ряда предприятий китайской промышленности характерно образование низкожелезистых шламов, основными компонентами которых являются силикаты, карбонаты, алюмосиликаты и алюмокарбонаты кальция/натрия, перовскит (CaTiO_3). При этом железо в спекательном (см. рис. 1а) шламе присутствует в виде магнетита (Fe_3O_4), а в гидрохимическом

шламе (см. рис. 1б) – гематита (Fe_2O_3) (Guizhou, Китай) [35]. В целом же одни и те же элементы зачастую распределены по разным минералам шламов (см. Табл. 1) [6, 38]. Несмотря на значительно меньшее содержание силикатов в уральских КШ, даже это количество существенно затрудняет извлечение железа и в целом их переработку. Более полный усредненный состав отвальных КШ Уральских алюминиевых заводов представлен в Таблице 2. Стоит отметить, что если такие металлы, как железо, алюминий, натрий, РЗЭ рассматриваются в качестве целевого продукта переработки КШ, то технологического решения, направленное на селективное извлечение кремния, независимо от происхождения и содержания, до настоящего времени предложено не было.

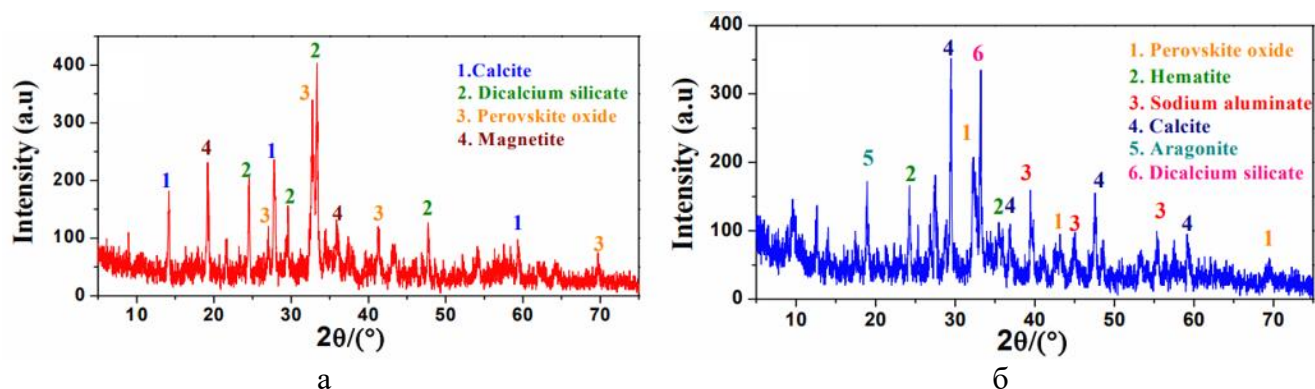


Рисунок 1 – Рентгенограммы КШ: а – спекательного и б – гидрохимического (Китай) [36]

Таблица 1 – Минералы КШ – источники основных элементов [6, 38]

Элемент	Минерал	Химическая формула
Fe	гематит	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	гетит	$\alpha\text{-FeOOH}$
	магнетит	Fe_3O_4
	ильменит	$\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$
	феррогидрат	$\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
	маггемит	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Al	гиббсит	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	бемит	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$
	диаспор	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$
Ti	анатаз	TiO_2
	рутил	TiO_2
	перовскит	CaTiO_3
	ильменит	$\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$
Si, Al, Na, Ca	канкринит	$\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	галлонзит	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
	даусонит	$NaAl(OH)_2 \cdot CO_3$
	кварц	SiO_2
	кальцит, арагонит	$CaCO_3$
	галлонзит	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
	каолинит	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
	силлиманит	Al_2SiO_5
	содалит	$Na_6[Al_6Si_6O_{24}] \cdot [2NaOH, Na_2SO_4]$
	уэввелит	$Ca(C_2O_4) \cdot H_2O$
РЗЭ	монацит	$(Ce, La, Pr, Nd, Th, Y)PO_4$
	ксенотим	YPO_4
	синхизит-(Ce)	$CaCe(CO_3)_2F$

Таблица 2 – Средний химический состав отвальных КШ ОАО «УАЗ»

Компонент	Масс. %	Компонент	Масс. %	Компонент	Масс. %
Fe_2O_3	40–46	SO_3	4–5	ZrO_2	0,12
Al_2O_3	10–14	MgO	1,5	Ga_2O_3	0,005
SiO_2	6–9	P_2O_5	0,75	V	0,03
Na_2O	4–6	Mn	0,5	Y_2O_3	0,03
CaO	12–14	Sr	0,22	Cd	0,03
TiO_2	4–5	Ln_2O_3	0,14	Cu	0,03

Производство железорудных хвостов ежегодно увеличивается при постоянной добыче низкосортной руды. По последним имеющимся данным, мировое производство железной руды в 2022 году составило 2,6 млрд т, из них 90 млн т в России [39]. Единственным источником первичного железа является железная руда. Рост производства железорудной продукции привел к резкому увеличению объемов отходов обогатительных фабрик [40]. Поэтому утилизация железорудных хвостов в настоящее время стала актуальной проблемой, в том числе и для предприятий уральского региона. Качканарский горно-обогатительный комбинат (КГОК) складировались богатые кремнием отходы – хвосты мокрой магнитной сепарации (ХММС) титаномагнетитовых малотитанистых ванадийсодержащих руд Гусевогорского месторождения. В минералогический состав руды Гусевогорского месторождения входят пироксен и амфибол (64,4 %), титаномагнетит (18,7 %), плагиоклаз (7,7 %), роговая обманка (3,2 %), верлиты (2,9 %), оливин и серпентин (1,8 %), ильменит (0,8 %), шпинель (0,3 %) [41]. После обогащения рудный концентрат окомковывается и транспортируется на Нижне-Тагильский

металлургический комбинат (НТМК, ЕВРАЗ-Холдинг). Немагнитная часть руды – хвосты обогащения, значительно большая по массе (80 %), отправляется в отвалы. В настоящее время хвостохранилища содержат более 600 млн т ХММС. Производственная мощность предприятия, составляющая около 55 млн т железной руды в год [42], и низкое содержание полезного компонента (около 15 %) определили основные проблемы: необходимость использования большого количества воды в технологическом процессе, что приводит к образованию соответствующего количества хвостов и сточных вод. В процессе переработки добытой руды на стадии мокрой магнитной сепарации образуются потоки взвеси пустой (обедненной) породы с содержанием сухого вещества около 10 %. Размещение отходов в хвостохранилище осуществляется с помощью гидравлической транспортной системы. Ежегодно с обогатительной фабрики на хвостохранилище поступает около 45 млн т пульпы ХММС [43], где одновременно происходит осветление сточных вод с последующим включением их в систему оборотного водоснабжения предприятия. Хвосты Качканарского ГОК содержат большое количество кремния в отличие от, например, железорудных хвостов компании Dabaoshan Mining Company, расположенной в городе Шаогуань, Китай (рис. 2). Основным полезным компонентом китайских железорудных хвостов является железо со средним содержанием $Fe_{\text{общ.}}$ 44,82 % (рис. 2а). РФА (рис. 2б) показал наличие в образцах пяти фаз: гетита, гематита, кварца и каолинита. Кварц составляет примерно 15,53 % хвостов. Установлено, что преобладающим носителем железа является лимонит (67,80 %). Кремний преобладает в виде кварца (61,81 %), некоторое его количество присутствует в лимоните (16,55 %), каолините (9,04 %), мусковите (4,25 %) и иллите (4,41 %) (рис. 2в).

Хвосты обогатительных предприятий состоят из породообразующих нерудных минералов и небольшого количества слабомагнитных рудных минералов (гематит, гидрогематит, гетит, гидрогетит). Если в исходной руде присутствует окисленный магнетит, имеющий меньшую магнитную восприимчивость по сравнению с неокисленным магнетитом, то большая его часть будет уходить в хвосты. При этом зерна железорудных минералов в хвостах имеют высокую степень раскрытия. ХММС характеризуются высоким содержанием РЗЭ: 65 г/т Sc и 5 г/т Ga [43]. Основным минералом в составе ХММС является диопсид – силикат магния – кальция ($CaMgSi_2O_6$), принадлежащий семейству пироксенов группы цепочечных силикатов. Основой кристаллической структуры диопсида являются цепочки кремнекислородных тетраэдров, соединяющие между собой слои магниевых октаэдров и искаженных кальциевых восьмигранников [45].

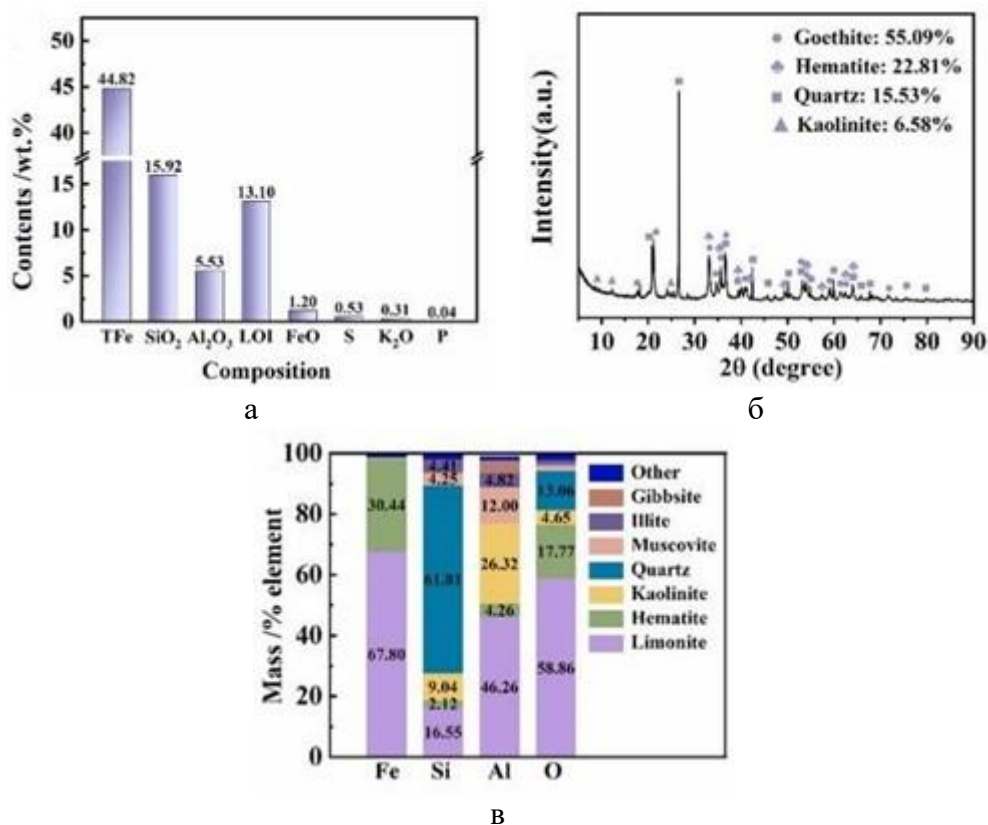


Рисунок 2 – Химический состав (а) и рентгенограмма (б) образца железорудных хвостов, содержание Fe, Si, Al и O в минеральных фазах (с) [44]

Для повышения содержания общего железа в конечном концентрате до 59 % и эффективного удаления слабомагнитных рудных минералов были применены методы обогащения хвостов Магнитогорского металлургического комбината – мокрая магнитная сепарация в слабом поле, высокоградиентная мокрая магнитная сепарация с напряженностью 8000 Э и каскад перечисток на винтовых сепараторах [46]. По предложенной авторами многоступенчатой схеме выход магнитного продукта составляет 25,5 % с извлечением железа 52,24 %. По изучению растворимости 16-ти Al–Si–содержащих природных минералов в концентрированных растворах щелочей NaOH и KOH была оценена общая реакционная способность хвостов [47]. Установлено, что минералы с каркасной структурой обладают большей растворимостью, чем ди-, орто-, кольцевые, цепочечные и слоистые структуры. При этом в растворах щелочных металлов наблюдается сополимеризация соединений алюминия и кремния. В то же время минералы с более высокой степенью растворения благодаря химической сополимеризации образуют аморфную микроструктуру со значительным повышением прочности на сжатие после рекристаллизации, что может быть использовано в синтезе геополимеров.

Содержание кремния в отходах Качканарского ГОКа в соответствии с минералогией составляет не менее 50 % SiO₂. Для извлечения РЗЭ и Sc, которые сосредоточены в силикатной

матрице диопсида и других фаз ХММС, необходимо разрушить кристаллическую структуру химическим путем. После серноокислотного вскрытия достигается извлечение в раствор до 70 % Sc [48]. Предварительная механоактивация перед обработкой раствором 150–300 г/л H_2SO_4 при Т:Ж = 1:7 и температуре 95–105 °С в течение 4–5 ч повысила извлечение Sc до 95 % [49]. Одновременно в раствор переходят практически все металлы – магний, ванадий, железо, алюминий, титан, что является существенным ограничением для реализации. В нерастворимом остатке остаются только кальций и кремний.

Переработка ХММС с получением железного концентрата (67,09 % Fe) для прямого использования в доменном производстве предложена комбинированная технология взвешенного обжига и магнитной сепарацией [50]. В небольшой вертикальной подвесной печи в потоке азота при температуре 525–625 °С в течение 20 мин проводится восстановление минералов железа: гематит → магнетит → вюстит. В результате фазовых превращений увеличиваются площадь поверхности обожженных продуктов, а также размер и объем пор, что способствует лучшему проникновению монооксида углерода внутрь частиц гематита и повышению скорости восстановления. Часто для железорудных хвостов применяют высокоградиентную магнитную сепарацию, в частности в работе [51] отделяли кварцевый концентрат с содержанием 98,5 % SiO_2 . При этом содержание оксида железа в богатом железом концентрате достигло 47 %. Далее кварцевый концентрат выщелачивали в течение 10 ч смесью кислот (HNO_3 , HCl и H_2SO_4 ; мольное соотношение 1:4:1, соотношение твердое и жидкое 1:4, температура выщелачивания 80 °С) для получения высокочистого 99,99% SiO_2 . Предложены способы переработки хвостов обогатительных фабрик с получением материалов строительного назначения [52], керамических изделий [53], катализаторов [54], пигментов для красок [55]. Недавние исследования показали эффективную возможность применения железорудных хвостов для производства бетона [56]. В работе [57] при замене 25 % песка, либо цемента отмечалось увеличение прочности бетона на сжатие, чем у эталонного образца. Недавно появились работы [58], посвященные использованию железорудных хвостов в качестве заполнителя в асфальтобетонной смеси. Результаты испытаний показали, что разработанная смесь соответствует существующим нормативам, обладает высокой устойчивостью к колееобразованию, однако низкотемпературные характеристики и влагостойкость требуют улучшения.

Большинство разработок связано с использованием концентрированных кислот, либо их смеси, щелочей или высоких температур и давления. При выщелачивании значительная часть активного реагента расходуется на растворение химически активных нерудных минералов, а также приводит к образованию кремнегеля и ухудшению кинетики процесса. При этом кремнегель способен сорбировать из растворов часть целевых компонентов, снижая их выход.

1.2 Фтороаммонийная технология переработки многокомпонентных систем

Предлагаемые решения, в том числе и рассмотренные выше, не решают проблемы переработки огромных запасов кремнийсодержащих техногенных месторождений. Основными недостатками большинства технологий является высокие материалоемкость, энергоемкость и себестоимость производства, обусловленные многостадийностью, а также образованием не меньшего количества твердых отходов и оборотных вод, нуждающихся в очистке. Современные наукоемкие производства, а также неуклонно развивающиеся химическая промышленность и металлургия, предъявляют все более жесткие требования к качеству поступающего исходного сырья и конечной продукции при стремлении к снижению производственных затрат. Эти вызовы подчеркивают растущий интерес к созданию новых технологий, в том числе актуальным является разработка эффективного способа химической деструкции силикатов активным реагентом – гидрофторидом аммония NH_4HF_2 – с получением фторидных соединений кремния, алюминия и кальция для производства первичного алюминия электролизом в криолитной солевой системе.

К преимуществам для расширения областей реализации фторидных технологий стоит отнести следующие положения [59]:

- физико-химические свойства фторидов и их соединений приемлемы для выделения, очистки и получения готовых продуктов;
- разработаны высокоэффективные фтороустойчивые аппараты;
- разработаны приемы улавливания и регенерации фторирующих реагентов.

Свойства гидрофторида аммония NH_4HF_2 подробно описаны Campbell, White, Pistorius [60] и Раковым [61]. Гидрофторид (бифторид) аммония NH_4HF_2 – это слабо гигроскопичное бесцветное вещество, в котором аммоний связан с атомом фтора водородными связями; растворимость в воде – 601,5 г/л; температура плавления – 126,45 °С; температура кипения – 238 °С; образуется при нагревании фторида аммония выше температуры 170 °С [62, 63]. В нормальных условиях соли фтора считаются экологически безопасными, так как представляют собой устойчивые инертные кристаллические вещества.

Разложение расплавленной солью NH_4HF_2 представляет интерес для элементного анализа составляющих различных твердых неорганических матриц [64]. После плавления объем NH_4HF_2 увеличивается 25–30 %, что указывает на ионное поведение жидкости с водородными связями. Продуктами разложения являются пары NH_3 и HF [65]. При растворении смеси газов в воде образуется фторид аммония /гидрофторид аммония, что позволяет регенерировать исходные реагенты и иметь замкнутую технологическую схему. При

повышении температуры в закрытых системах пары фтороводорода, проникая в трещины и дефекты твердого материала, будут фторировать его изнутри [66].

Основой процесса фторирования минералов и фаз кислородсодержащих соединений переходных и многих непереходных элементов с NH_4HF_2 является образование фтор- или оксофторметаллатов аммония [67, 68], часть из которых обладают высокой растворимостью. Большим преимуществом комплексных фторидов является их сублимация или же термическая диссоциации до нелетучих фторидов, что также может быть использовано для успешного разделения компонентов.

Твердофазное фторирование с использованием NH_4HF_2 или NH_4F предложено для переработки ильменитов и титансодержащего сырья [65–67], шеелита, вольфрамита, не бокситовых руд (высокоглиноземистые сланцы, каолины, щелочные алюмосиликаты, анортозиты и др.) [68, 69], высококремнистых бокситов [70], для извлечения некоторых редких металлов из природного сырья и отходов в работах [71–73]. Для получения анатаз-рутилового концентрата предложено фторирование кварц-лейкоксового концентрата Ярегского месторождения (Южный Тиман, Россия) при соотношении $\text{SiO}_2:\text{NH}_4\text{HF}_2=1:4$ для образования фаз $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$ [74]. При взаимодействии NH_4HF_2 с Fe_{1-x}S было выявлено образование фтороферрата аммония $(\text{NH}_4)_x\text{FeF}_{2x}$ ($2 \leq x \leq 3$) со структурой криолита при 200–250 °C [75]. Разложение комплексного соединения происходит до фторидов железа $\text{FeF}_2/\text{FeF}_3$ при температуре 300 °C и выше. Отмечается, что FeAsS , ZnS , PbS , CuFeS_2 , FeS_2 фторированию NH_4HF_2 не подвергаются. Однако выщелачиванием спека медно-никелевой руды с NH_4HF_2 водой было показано, что гидрофторид аммония разрушает сульфиды, причем пирротин Fe_9S_{10} полностью фторируется [76], а катионы железа из пентландита $\text{Ni}_{4,5}\text{Fe}_{4,5}\text{S}_8$ и халькопирита CuFeS_2 связываются в аммонийные фтороферратные комплексы [76].

В статье [77] авторы предлагают извлекать тетрафторбериллат аммония из бертрандита $\text{Be}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$ и фенакита $\text{Be}_2(\text{SiO}_4)_2$ сплавлением с 25 % избытком NH_4HF_2 в интервале температур 200–220 °C. Thorat D. D. и соавторы [78] проводили извлечение гидрофторидом аммония с выходом 93 % бериллия из индийского берилла при температурах 150–400 °C. Важным этапом извлечения не только бериллия, но и любого другого ценного компонента из руды является удаление кремнезема.

Римкевич В.С. и др. [79] для обогащения нефелинового концентрата, состоящего на 80 % из алюмосиликатов (нефелина $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]$, микроклина $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ и эгирина $\text{NaFe}[\text{SiO}_6]$), использовали водный раствор 25 масс. % NH_4HF_2 или NH_4F . К измельченному нефелиновому концентрату приливали раствор фторида аммония для образования $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, выщелачивание проходило при 25–100 °C с выдержкой 0,5–7,5 ч. Затем проводили отделение кремнийсодержащего раствора при pH 5,5–6,0 от нерастворимых $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$,

фторидов кальция, магния и других соединений. После анализа кинетических данных установлено, что извлечение более 98,5 % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ достигается за 6 ч при 100 °С. Изменение температуры, времени процесса, либо концентрации реагентов приводило к уменьшению извлечения $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Отделенный раствор выпаривали для получения кристаллического осадка $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. В водный раствор 3–33 масс. % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ добавляли аммиачную воду (25 масс. % NH_4OH) при 20–80 °С до образования осадка кремнезема при pH 8–9 с выдержкой 1 ч. Отфильтрованный аморфный SiO_2 имел размер частиц 17–89 нм с содержанием примесей на уровне 0,01 масс. % При этом наименьший размер частиц получен осаждением из раствора 3 масс. % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ при температуре 80 °С. Предлагают также и технологическую схему для переработки остатка фторирования, из которого извлекают пиролизом оксид железа, фторид кальция и магния. Выщелачиванием HCl смеси оксидов и фторидов получен концентрат фторидов и раствор FeCl_3 , из которого гидролизом (25 масс. % NH_3) осаждают пигментный Fe_2O_3 . Отделенный промывкой шламового остатка $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ подвергается аммиачному гидролизу до образования осадка гидроксида алюминия. Таким образом, нефелиновый концентрат, содержащий (масс. %) 27,74 Al_2O_3 , 4,1 Fe_2O_3 и 43,19 SiO_2 , после предварительного удаления кремнезема можно перерабатывать с получением ряда целевых продуктов.

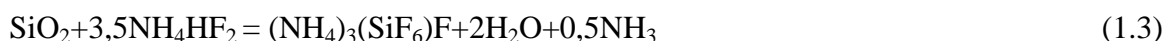
Wang и др. [80] из циркона ZrSiO_4 фторированием NH_4HF_2 при 230–300 °С в течение 5 ч получали $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, а из последнего аммиачным гидролизом при температуре 30–60 °С осаждали аморфный SiO_2 . Авторы сообщают, что начало сублимации $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ происходит при 175 °С, активная стадия – при 280 °С, и процесс завершается при 300 °С. При оптимальной температуре 45 °С, осажденный SiO_2 , обладал развитой поверхностью, размером частиц 254 ± 17 нм, низкой плотностью и высокой чистотой.

Образующиеся при фторировании комплексные фторометаллаты аммония не менее широко востребованы в различных отраслях промышленности. Соединения фтортитаната известны как прекурсоры для синтеза анатаза путем термического разложения, сопровождающегося гидролизом. Лапташ Н.М. [81] гидролизом $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ впервые получили оксопентафтортитанат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$, который ранее рассматривали как NH_4TiF_5 .

Термическое разложение $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ при сравнительно низких температурах 400–500 °С на воздухе [82] и в атмосфере фтора [83] рекомендовано для получения особо чистого фторида железа FeF_3 в производстве стекол, катализаторов и др. $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ предложен в качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов с удельной емкостью первого разряда 1035 (мА·ч)/г и обратимой удельной емкостью 555 (мА·ч)/г в диапазоне от 3,0 до 0,02 В при плотности тока 0,1 мА/см² и комнатной температуре [84], а композит $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ /графеновые нанолиты – в качестве потенциального анодного материала для натрий-ионных батарей для быстрого накопления ионов натрия [85]. При этом для получения $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ предлагаются

более трудоемкие способы в отличие от фторирования, например, гидротермальный синтез в течение трех дней с использованием Fe_2O_3 , HF , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в стальном автоклаве с тефлоновым покрытием при нагревании, а также путем нагревания смеси NH_4F и FeF_3 при 250°C в присутствии концентрированной HF (20 масс. %) [86].

Взаимодействие кремнийсодержащих минералов различных структурных типов (островные – циркон, берилл; цепочечный – диопсид; ленточный – амфибол; слоистый – вермикулит; каркасный – кварц, топаз) с NH_4HF_2 подробно исследовано Куриленко Л. Н. соавторы [87]. Установлено, что комплексное соединение кремния $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ наряду с составом $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ образуется уже при комнатной температуре [87]:



При этом оба процесса вероятны, однако реакция (1.3) протекает с меньшим эндоэффектом $\Delta H_{298}^0 = -15,76$ кДж, поэтому авторы утверждают о ее приоритете над реакцией (1.4), где $\Delta H_{298}^0 = -21,27$ кДж. Взаимодействие кварца с NH_4HF_2 изучалось и ранее. Например, авторы [88] говорят о необходимости 8–10 % избытка реагента от стехиометрии для полного фторирования SiO_2 с кристаллической решеткой кварца. Для полного взаимодействия предложено мольное соотношение реагентов 1:3,5 в соответствии с уравнением (1.3), но реакция при 100°C сопровождается выделением аммиака с экзотермическим эффектом [89].

Несмотря на интенсивные исследования фторидных систем и активное изучение реакции, физико-химических характеристик процессов и превращений элементов в различных видах природного сырья, практическая реализация промышленных технологий остается далекой от решения. Не применяется, несмотря на привлекательные возможности метода, фторирование и для вскрытия сырья техногенного происхождения. При этом для обеспечения эффективности последующих процессов концентрирования и разделения компонентов первостепенной задачей остается раскрытие упорных минералов, в том числе разрушение силикатов с удалением кремнезема. Рост потребления кремнезема и силикатных материалов наталкивает на необходимость расширения производственных мощностей и вовлечения в переработку новых сырьевых источников, в том числе и техногенных, например, каолиновые [89], ильменитовые, лопаритовые [90], кианитовые [68] и датолитовые [91] концентраты. Таким образом, разработка эффективных технологий разделения многокомпонентных силикатных систем, в том числе и промышленных отходов – красных шламов и хвостов мокрой магнитной сепарации – с выделением индивидуальных оксидов/фторидов/фторометаллатов, возвратом в процесс активных реагентов, а также получением силикатной продукции является актуальной задачей.

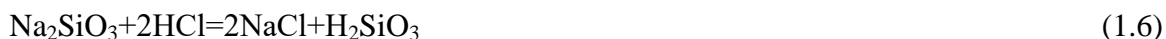
1.3 Способы получения, характеристика и применение аморфного SiO₂

SiO₂ в аморфной форме (опал, диатомит, трепел, кварцевое стекло), практически не встречаясь в природе в чистом виде, является продуктом химической переработки кремнийсодержащего сырья. Кремнезем может быть получен пламенным гидролизом летучих кремнийсодержащих соединений, осаждением из раствора силиката натрия или прямым окислением кремния в атмосфере кислорода при температуре выше 500 °С (пирогенный диоксид кремния) [92, 93]. Коллоидный (пирогенный) SiO₂ с выраженными адсорбционными свойствами получается при взаимодействии газообразного хлорида кремния SiCl₄ с парами воды [94]. Недостатком плазмохимических методов является необходимость использования высокочистого синтетического сырья.

Для получения аморфного кремнезема также из синтетических реагентов используют золь-гель процесс, включающий следующие стадии: гидролиз кремнийсодержащего источника, в том числе и кремнийорганических Si(OR)₄, поликонденсация с получением золя, а затем геля. После сушки и прокаливания материалы обладают нерегулярной пористой структурой. Сушка в сверхкритических условиях дает аэрогели, которые обладают 99 % пористостью и размером пор около 100 нм. На формирование пористой структуры условия проведения каждой из стадий и соотношение их скоростей оказывают большое влияние. В основном стадия поликонденсации начинается еще до того, как полностью завершается гидролиз. При полном завершении гидролиза и поликонденсации образуется безводный силикагель, но первично образуется раствор кремниевой кислоты Si(OH)₄, молекулы которой в процессе поликонденсации формируют цепи геля поликремниевых кислот [95]:



Для кислотной обработки используют минералы (обсидиан, пемза, витрокластический туф, кизельгур, вулканический пепел, перлит, силикатная глыба и т.п.) или растворы натриевого или калиевого жидкого стекла, а для обработки – растворы кислот HNO₃, H₂SO₄ или HCl при pH < 2 с образованием золя кремниевой кислоты H₂SiO₃, например, по реакции (1.6). Многократная отмывка соли NaCl ведет к потерям и уменьшению выхода SiO₂ [96].



Растворением диатомита (75–85 % SiO₂) 10–30 % раствором NaOH и осаждением соляной кислотой под контролем pH предложено получение аморфного SiO₂ высокой чистоты с размером частиц 62–97 нм [97, 98]. Еще одним способом выделения SiO₂ из раствора силиката натрия (85–120 г/л SiO₂) является нейтрализация карбонизацией углекислым газом (скорость 10–30 м/сек, 45–70 минут) [99]. В качестве исходных растворов предлагаются побочные продукты технологии переработки лейкоксеновых титанокремниевых концентратов Ярегского

месторождения. По патенту [100] после выщелачивания раствором 5–17 % NaOH/КОН кремнеземистого сырья (силикатной глыбы, либо отходов переработки серпентинита) и осаждения раствором $Mg(NO_3)_2$ силиката магния, который обрабатывают 40 % HNO_3 до достижения 0,35–3,0 pH, получают аморфный SiO_2 (98–99 %, удельная поверхность 680,5–731,5 m^2/g) и раствор соли $Mg(NO_3)_2$.

Из раствора силиката натрия, полученного кипячением в 1 М NaOH прокаленной при 650 °С золы рисовой шелухи, кремнегель осаждали при pH=7 раствором 1 М H_2SO_4 с выдержкой в течение 18 ч [101]. Чистота конечного силикагеля зависит от качества и количества промывок нерастворимого остатка от выщелачивания и геля. Преимуществами способа являются низкая стоимость из-за отсутствия предварительной очистки сырья и получение чистого мезопористого аморфного SiO_2 с размером частиц 5–50 нм и площадью удельной поверхности 353 m^2/g .

Получение аморфной массы кремнегеля путем аммиачного гидролиза раствора $(NH_4)_2SiF_6$ может привести к сохранению поверхностно-связанных фторид-ионов. При этом полная замена гидроксильных групп фторид-ионами невозможна, т. к. произойдет разрушение полимерной матрицы кремнегеля, а также конверсия свойств поверхности из гидрофильной в гидрофобную [102]. При этом химической активностью поверхности аморфного кремнезема (SiO_2) определяется область его применения. Термически стабилизированная и непористая поверхность кремнезема, полученная первоначально обжигом, а после насыщенная водой, содержит до 4–5 групп связей кремний-гидроксид. Поверхностные гидроксильные группы могут быть замещены, например, на метильные группы [103]. В то же время множественные разрывы связей Si–O исходных тетраэдров $[SiO_4]$ связаны с формированием активных центров силанольных ($\equiv Si-OH$) и силоксановых ($\equiv Si-O-Si \equiv$) групп, количество и соотношение которых зависит от дегидроксилирования, влияют на удельную поверхность материала [104, 105]. При полном дегидроксилировании, вследствие превращения силанольных групп в силоксановые, поверхность аморфного SiO_2 становится гидрофобной. Прокалка кремнезема при температуре 900 °С ведет к снижению содержания гидроксильных групп [106].

Кристаллическая структура кварца представляет собой непрерывный трехмерный каркас $[SiO_4]$ – тетраэдров, связанных друг с другом через кислородные вершины. В аморфной форме структура SiO_2 схожа, но состоит из слабо упорядоченных микрообластей или кристаллов чрезвычайно малых размеров близких к структуре кристобалита, что было показано тщательным исследованием методом дифракции рентгеновских лучей [107, 108]. На дифрактограмме аморфного SiO_2 обнаруживается широкая полоса (галло) с отсутствием мультиплетных пиков [108]. В кристаллической форме SiO_2 мало реакционноспособен, в отличие от его активной аморфной формы, которая из раствора осаждается в виде $SiO_2 \cdot nH_2O$.

Процесс поликонденсации поликремниевых кислот с образованием коллоидных частиц начинается в разбавленных растворах при концентрации $\text{Si}(\text{OH})_4$ выше $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л [107]. Растворимость SiO_2 в воде при pH 6–8 и температуре 10–20 °C составляет 100–120 мг/л [109]. При очень высоких давлении и температуре 150 °C аморфный SiO_2 медленно растворяется в воде, образуя ортокремниевую кислоту; при комнатной температуре очень плохо реагирует с концентрированными щелочами и карбонатами щелочных металлов [110]:



Существует деление кремнезема на три класса [111]:

1. Микроскопические разновидности имеют форму волокон, ленточек и листочков, получаемые в результате специальных процессов [111].

2. Гидратированный кремнезем, в котором каждый атом кремния содержит гидроксильную группу – монокремниевая кислота, так же получаемый в равновесных условиях из слабокислых растворов при пониженных температурах.

3. Обычные аморфные формы сферических частиц SiO_2 размером менее 1000 Å, поверхность которых содержит группы $\equiv\text{Si}-\text{OH}$; отдельные частицы могут быть соединены в трехмерную сетку, т.е. дискретные или изолированные частицы (золи); трехмерные агрегаты, соединенные в цепочки силоксановой связью (гели); трехмерные объемные агрегаты частиц (аэрогели) [111].

Благодаря высокой удельной поверхности аморфный SiO_2 используется для синтеза цеолитов методом механоактивации [112]. Несмотря на общеизвестные сведения о том, что химические связи во время высокоэнергетического помола могут быть, как разорваны, так и образованы, концепция синтеза пористой кристаллической структуры с помощью процесса, применяемого для снижения размера частиц и уплотнения, на первый взгляд кажется нелогичной. Так в работах [113, 114] указывается о получении цеолитов (ZSM-5, ZSM-39, содалит, морденит и фожазит) без применения растворителей. Механохимическая обработка облегчает многие стадии традиционного гидротермального синтеза, во-первых, избегая растворения прекурсора, а во-вторых, ускоряя зародышеобразование и полимеризацию во время кристаллизации и роста. Предварительная механическая обработка и последующее старение гидрогелей без затравок при получении цеолита-X увеличили дисперсию центров зародышеобразования, давая более гомогенные и мелкие кристаллы [115].

Малый диаметр частиц и большая площадь поверхности ультратонких порошков SiO_2 дают основание для многих технологических применений [116]. Высокодисперсный SiO_2 торговых марок «Аэросил», «Белая сажа», «Орисил» и др. применяют как высококачественный наполнитель при производстве резины, пластмасс, загуститель жидкостей (краски,

консистентные смазки, клеи, герметики и др.), в качестве носителя активных веществ (медицина, парфюмерия) и катализаторов, а также в радиоэлектронике, текстильной промышленности, в качестве антислеживающей добавки (E551) в пищевых продуктах и порошков в криминалистике, а также в производстве стекла, керамики, бетонных изделий. Силикагель имеет высокую способность к адсорбции и может быть многократно регенерирован. Мезопористые сорта являются распространенными носителями катализаторов. Широко варьируются области применения наноразмерного кремнезема – от создания химических сенсоров, резисторов, тонких пленок фотоэлектрических солнечных элементов, пьезоэлектрических и люминесцентных устройств, катализаторов до получения композитных материалов на основе неорганических и полимерных электролитов [116]. В некоторых нанокompозитах ядро образуется оксидами или гидроксидами, а на поверхности также присутствуют гидроксильные группы, компенсирующие координационную ненасыщенность поверхностных атомов [117].

1.4 Получение функциональных материалов на основе аморфного SiO₂

Силикаты в природе являются наиболее распространенным классом минералов. Основу строения силикатов составляют кремнекислородные тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$, в которых ковалентная полярная связь O–Si гораздо сильнее, чем связь кислорода с металлами. По данным Л. Полинга, ионность связи в SiO₂ составляет около 35 %. По способу сочетания кремнекислородных тетраэдров силикаты делятся на островные, кольцевые, цепочечные, слоистые, каркасные [117]. При увеличении степени конденсации тетраэдров средние расстояния O–Si уменьшаются. Отличительным свойством большинства кристаллических силикатов является их термическая и химическая стабильность. Ниже представлены краткие сведения по способам получения и свойствам некоторых востребованных в промышленности силикатов и композитных функциональных материалов на основе аморфного кремнезема.

1.4.1 Силикат кальция – волластонит

В природе кальций и кремнийсодержащие вещества достаточно распространены, поэтому сырьевая база для получения силикатов кальция велика. Для синтеза термически стойких материалов одним из вариантов уменьшения производственных затрат является применение кремнезема, полученного из техногенных отходов, с привлечением термических и гидрохимических методов [118]. На двух предприятиях России в масштабе ~500 тыс. т. производится силикат кальция со структурой волластонита, обладающий высокой твердостью и белизной [119].

В бинарной системе CaO–SiO₂ в зависимости от исходного соотношения существуют четыре типа соединений (рис. 3): метасиликат кальция, известный как волластонит (CaSiO₃), ортосиликат кальция (Ca₂SiO₄), трехкальциевый силикат (Ca₃SiO₅) и пирросиликат кальция (Ca₃Si₂O₇) [120–122].

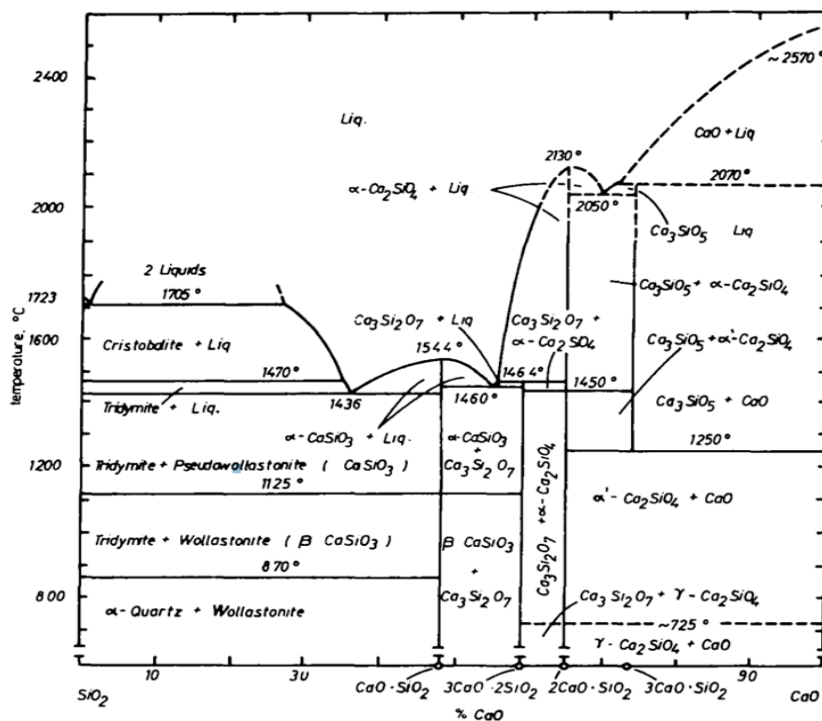


Рисунок 3 – Фазовая диаграмма системы CaO–SiO₂ [122]

Продуктами кристаллизации в широком интервале температур вплоть до 850 °С в области богатой кремнием являются волластонит и α-кварц. Без образования промежуточных соединений протекают реакции взаимодействия соединений кальция с гелем SiO₂ [106]. Высокой степени конверсии при образовании волластонита способствует увеличение удельной поверхности кварцевого песка (более 2 м²/г) [123]. Синтетический волластонит в отличие от природного характеризуется лучшими характеристиками: однородностью по составу и строению, высокими белизной, степенью дисперсности и термической стабильностью, низкой диэлектрической проницаемостью, тепловым расширением и теплопроводностью. Температура плавления такого CaSiO₃ ниже, чем у природного на 100–200 °С. В структуре волластонита переплетенные и соединенные вершинами по три тетраэдра кварца повторяются бесконечно в цепочки, которые по сторонам через связь с кислородом для кальция образуют восьмигранники. Благодаря такой структуре волластонит растет как игольчатый кристалл с длиной иголок от 20 до 200 мкм и сохраняет эту игольчатую структуру при расщеплении [119].

Волластонит является компонентом керамических изделий, в частности высокочастотных изоляторов, наполнителем в смолах и пластмассах, используется в

строительной отрасли, металлургии, лакокрасочных материалах и фрикционных изделиях [124]. Высокоразвитая поверхность и экологическая безопасность позволяет использовать его в качестве сорбирующих и фильтрующих порошков в нефтехимической и химической промышленности, в производстве фильтров водоочистки с низкой себестоимостью, высокой механической прочностью и возможностью регенерации. Удаление токсичных арсенидов/арсеносульфидов тяжелых металлов и хрома (VI) с использованием волластонита может быть реализовано как из растворов [125], так и в газовой фазе [126].

Исходным сырьем для волластонита являются соединения кальция и кремния – природные минералы или отходы химических производств: кальцийсодержащие – известняк, мрамор, известь, мел и др. [127], кремнийсодержащие – трепел, опока и др. либо отходы производств (рисовая шелуха и др.) [127]. Интенсивно разрабатываемым в последнее время методом получения волластонита является гидротермальный синтез (2–24 ч, 100–180 °С) с последующим двухступенчатым обжигом [127]. По патенту [128] гидротермальной обработке подвергают водно-щелочную NaOH суспензию отходов переработки фосфатного сырья (фосфоритный концентрат) с SiO₂. Использование аморфной модификации SiO₂ ускоряет образование гидратов силиката кальция [129]. Ксонотлит Ca₆Si₆O₁₇(OH)₂, полученный при 200 °С из кальцинированной опоки, гранитных отходов и реагента SiO₂·nH₂O [130], являясь прекурсором волластонита, имеет структурное сходство с ним, представляя собой ленты с чередующимися определенным образом тетраэдрами SiO₄ (рис. 4). Гидротермальным путем в атмосфере насыщенного водяного пара при температурах до 200 °С получены гидраты силиката кальция – гиролит и трускотит, гидросиликаты с радикалом (Si₆O₁₅)_∞, состоящие из сеток, образованных конденсацией ксонотлитовых лент [121].

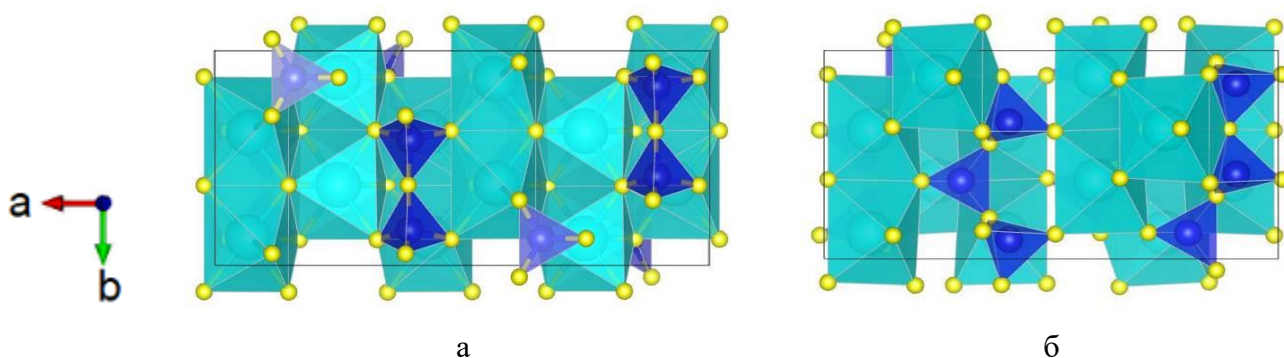


Рисунок 4 – Структура ксонотлита (а) и волластонита (б)

1.4.2 Гидроксосиликат кобальта – фотокаталитический материал

Перспективным является создание материалов, сочетающих уникальную развитую поверхность и высокую реакционную способность в фотокаталитических процессах. Основным

параметром полупроводников, используемых в прямом фотокатализе, является величина ширины запрещенной зоны, которая составляет 3,3 эВ для ZnO, 3,0 эВ для TiO₂, 3,6 эВ для SnO₂, 2,3 эВ для CdO [131]. Наиболее широкое распространение имеет оксид титана марки Degussa, представляющий собой смесь анатаза и рутила в соотношении 3 : 1 [132]. Облучение фотокатализатора излучением с энергией возбуждения источника выше энергии запрещенной зоны материала приводит к поглощению фотонов ($h\nu$) и переходу электронов (\bar{e}) из валентной зоны (VB) в зону проводимости (CB), тем самым генерируя положительно заряженную дырку (h^+) в валентной зоне. Носители заряда электрон – дырка ($h^+(VB)+ \bar{e}(CB)$), в свою очередь, могут рекомбинировать и рассеивать избыточную энергию по безызлучательному механизму: $\text{полупроводник} + h\nu \rightarrow h^+(VB)+ \bar{e}(CB)$; $\bar{e}(CB) + h^+(VB) \rightarrow \text{энергия}$, что снижает общую эффективность процесса фотовозбуждения. Носители заряда, не подвергнутые аннигиляции, могут мигрировать к поверхности катализатора и инициировать вторичные реакции на поверхности адсорбированных материалов. Фотовозбужденные электроны в зоне CB могут вступать в реакцию с кислородом с образованием супероксидных или гидропероксидных радикалов $\bar{e}(CB) + O_2 \rightarrow \cdot O_2^-$, и эти активные формы кислорода могут участвовать в разложении органических загрязнителей. Положительно заряженные дырки (h^+) в зоне VB могут генерировать гидроксильные радикалы: $h^+(VB)+ H_2O \rightarrow \cdot OH + H^+$, которые, в свою очередь, окисляют органические вещества (загрязнитель), причем под воздействием излучения (УФ, видимого) образуются $\cdot OH$ -радикалы, которые также играют активную роль в фотокатализе [133].

Благодаря наличию поверхностных функциональных групп и уникальной структурной координации $[SiO_4]^{4-}$ тетраэдров и металл–кислородных полиэдров, мезопористые гидроксисиликаты металлов и материалы на основе оксида кремния обладают высокой реакционной и ионообменной способностью, зависящей также как структура, морфология и площадь поверхности от способа синтеза. Указанные характеристики и низкая стоимость позволяют использовать силикаты в сорбционных и каталитических процессах очистки воды, конверсии монооксида углерода, для накопления энергии.

Введение ионов кобальта в кремнезем позволяет изменять ширину запрещенной зоны материала для более эффективного его применения в качестве фотокатализатора [134]. Для разложения органических загрязнителей предложены гетерогенные системы на основе кобальта, включая оксид кобальта [135] и феррит кобальта [136]. Из силиката натрия и нитрата кобальта получен $Co_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$ (обозначен $CoSiO_x$) в форме «цветка из наноллистов» (рисунок 5) $\equiv Co-OH^+$ позволяет обеспечивать хороший контакт с загрязняющими веществами и их эффективную деградацию в присутствии пероксимоносульфата калия $2KHSO_5 \cdot 3KHSO_4 \cdot K_2SO_4$ [137]. Помимо активного $\cdot O_2$, который обуславливает появление

кислородных вакансий в цикле смены валентности $\text{Co}^{2+} / \text{Co}^{3+}$, дополнительная генерация сульфатных радикалов из $2\text{KHSO}_5 \cdot 3\text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ интенсифицирует разложение органических веществ (фенол, бисфенол А, офлоксацин, метиленовый синий, норфлоксацин, атразин и др.) с помощью CoSiO_x [138].

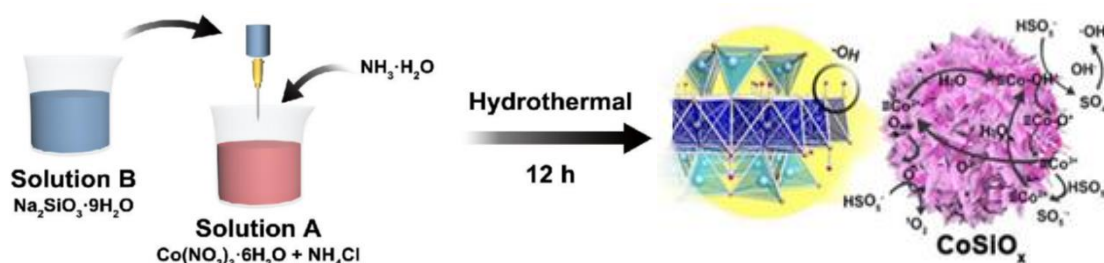


Рисунок 5 – Схема синтеза гидроксосиликата кобальта [138]

1.4.3 Силикат и алюминат кобальта

Ортосиликат кобальта Co_2SiO_4 также известен как термо- и светостойчивый пигмент, который используется для производства смальты или кобальтового стекла [139]. Введение от сотых до нескольких процентов кобальта взамен цинка в силикате цинка $(\text{Co}, \text{Zn})_2\text{SiO}_4$ способствует появлению интенсивно синего цвета [140]. Благодаря высокой пористости и развитой поверхности, термостабильности, нетоксичности и простоте синтеза силикатов в сочетании с поляризуемостью ионов кобальта, Co_2SiO_4 предлагается для создания ионных аккумуляторов [141], конденсаторов, поглотителей электромагнитного излучения и магнитных материалов [142].

Не меньшее значение в оптике [142], электронике [143], магнитных компонентах [144], катализе и др. областях имеет и алюминат кобальта [145]. Синий кобальтовый пигмент CoAl_2O_4 (синь Тенара) является одним из наиболее востребованных в высокохудожественных целях, обладая отличной стойкостью, высоким показателем преломления, укрывающей способностью [146] и совместимостью с большинством термореактивных пластиков [142]. Применение пигмента CoAl_2O_4 и других соединений двухвалентного кобальта, которые в основном получают с использованием высоких температур из химически чистых реагентов [147], сдерживается дефицитом кобальтовой руды и высокой стоимостью. Это определяет основные направления развития производства – расширение сырьевой базы и снижение энергозатрат при синтезе. Однако присутствие некоторых примесей в сырье, получаемом при переработке отходов, может привести к образованию фаз, отличных от требуемых.

Полученный путем термического разложения в присутствии листьев чая, содержащих до 36 % дубильных веществ, CoAl_2O_4 показал фотоактивные под действием УФ-излучения каталитические свойства, способствуя деградации 37 % метиленового синего за 80 мин [148]. CoAl_2O_4 предложен в качестве пигментного слоя в люминесцентных материалах и цветного фильтра для автомобильных ламп [149]. Присутствие галлузита $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ при сосаждении снизило температуру последующего обжига ярко-синего гибридного пигмента $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [150]. Содержание 60% $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ улучшает цветовые свойства – оттенок, яркость и цветность ($L^* = 54,6$; $a^* = -2,5$; $b^* = -50,4$; $h^* = 262,21$; $C^* = 47,35$) (рис. 6) и стойкость к воздействию ультрафиолетового света, кислот и щелочей.

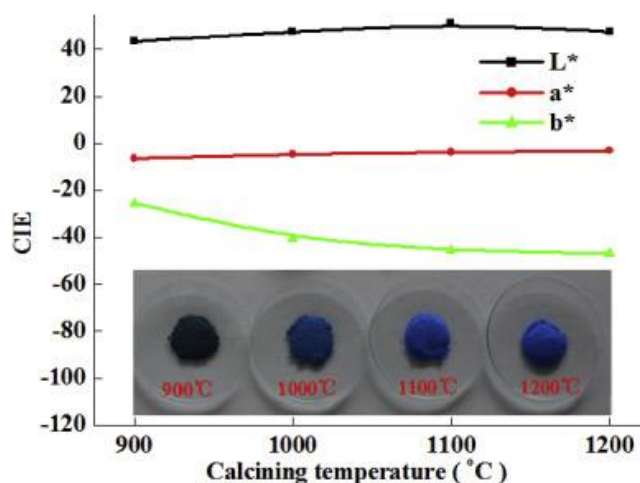


Рисунок 6 – Цветовые характеристики $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [150]

Для синтеза CoAl_2O_4 отработаны гидрохимические методы – золь-гель, сосаждение, гидротермальный и термическое разложение [139–150]. Для формирования конечной структуры необходима ступенчатая прокалка при температурах не ниже 1150 °C [151]. Для снижения себестоимости производства и улучшения цветовых свойств пигмента в структуре шпинели CoAl_2O_4 частично замещают Co^{2+} ионами металлов Mg^{2+} , Zn^{2+} или Ni^{2+} , обладающими аналогичным координационным окружением [152]. Снижение температуры кристаллизации CoAl_2O_4 в процессе твердофазного синтеза приводит к уменьшению размера частиц, поэтому прокаливать рекомендуют при наиболее низкой температуре, которая только гарантирует образование пигмента. Использование исходно высокотемпературной модификации корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ вместо $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ или $\text{Al}(\text{OH})_3$ позволяет получить высокую степень кристалличности при более низкой температуре прокалики, что обеспечивает повышенную яркость [153].

Удешевление может быть реализовано путем введения инертного высокодисперсного компонента с получением пигментнаполненных композиций, которые массово используются для объемного и поверхностного окрашивания недорогих изделий и строительных материалов.

Нанесение и равномерное распределение пигмента на основе, например, мелкодисперсном маршалите, высокодисперсном кремнеземе, пироксеновом минерале (диопсид или волластонит) и др. в процессе его синтеза позволяет не только упростить технологию, но и контролировать содержание хромофора [154]. Регулируя размер частиц основы, можно регулировать размер частиц пигмента и, соответственно, контролировать интенсивность окраски при неизменном количестве хромофорной добавки.

Увеличение удельной поверхности ведет к увеличению реакционной способности, которая характерна для мезопористых силикатов, обладающих к тому же ионообменными характеристиками благодаря наличию поверхностных функциональных групп и уникальной структурной координации SiO_4^{4-} тетраэдров и металл-кислородных полиэдров [155]. Последнее в сочетании с химической стойкостью позволяет использовать модифицированный кремнезем в реакциях деструкции пестицидов, красителей и промышленных химикатов в водных средах [156]. Несмотря на то, что диоксид титана благодаря сочетанию высокой активности, химической стабильности, не токсичности и доступности входит в состав наиболее часто используемых фотокаталитических материалов, он обладает ограниченным спектром поглощения и быстрой рекомбинацией носителей заряда. Введение ионов кобальта в виде силикатов в мягких сольвотермальных условиях позволит расширить рабочий спектральный диапазон, а также сформировать заданный состав продукта и контролировать морфологию частиц [157]. Не менее привлекательным и экологически чистым процессом, исключая образование сточных вод, может быть механохимический метод синтеза и модификации свойств оксидных материалов. Создание материалов, сочетающих уникальные характеристики поверхности и высокую реакционную способность, является перспективным направлением развития не только фотокатализа, но и других направлений в промышленности.

1.4.4 Натрийхромовый силикат

Необычно ярким зеленым цветом обладает один из известных пигментов из группы щелочных моноклинных пироксенов натрийхромовый силикат $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$. Первыми это соединение обнаружили в железных метеоритах в 1965 году, а затем синтезировали Фрондел и Клейн [158]. В арсенале средств, способствующих кристаллизации моноклинных щелочных пироксенов, имеются высокие температуры и давления, минерализаторы, предварительное диспергирование и гомогенизация исходных шихт. $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ может быть получен в процессе термической обработки смеси, содержащей соединения натрия, хрома и кремния в стехиометрических или близких к нему соотношениях [159]. В роли источника Cr_2O_3 предложен шлам от нейтрализации сточных вод хромового производства, что позволит снизить выбросы шестивалентного хрома в окружающую среду [160].

Известен способ получения зеленого хромсиликатного пигмента путем обработки хроматных растворов тиосульфатом натрия или солями сульфидного ряда в присутствии силиката натрия при нагревании с последующим отделением продукта соосаждения и его прокаливанием [161]. Недостатком такого способа являются неудовлетворительные цветовые характеристики продукта (яркость 19 %, насыщенность тона не более 38 %), что в значительной степени сужает область его применения. С целью улучшения цветовых характеристик пигмента и расширения его палитры силикат натрия применяют в количестве, обеспечивающем получение в продукте соосаждения мольного отношения $\text{SiO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3=1:20$. Перед прокаливанием при температуре 930–1100 °С проводят обработку хроматно-щелочным раствором при pH 9. Недостатками такого способа является сложная технология, включающая стадии восстановительного осаждения и хроматно-щелочную обработку с относительно невысоким выходом фазы $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$.

$\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ может быть получен термической обработкой при 1020 °С в течение 1 часа смеси кремнегеля с бихроматом натрия в соотношении 1 моль $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на 4,08 моль SiO_2 . После выщелачивания спека для отмычки от растворимых солей и сушки при 100 °С полученный пигмент по рентгенофазовому и химическому анализу соответствует $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ с интенсивностью зеленого цвета 56 % [162].

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1

В результате деятельности металлургических предприятий и обогатительных фабрик Уральского региона и их перехода на низкокачественное сырье с высоким содержанием кремния с каждым годом образуется все больше высококремнистых отходов. Для человека представляет опасность пылеунос мелкодисперсных частиц шламов и хвостов, просачивание в почву опасных веществ и размывание границ хранилищ. Несмотря на то, что вопросу разработки технологии извлечения ценных компонентов из техногенного сырья посвящены десятки тысяч работ, выбрать универсальное и оптимальное даже для конкретного предприятия решение зачастую не удается. Таким образом, актуальность проблемы переработки кремнийсодержащих техногенных отходов связана с необходимостью ликвидации накопленных хранилищ и сокращения отходообразующей деятельности предприятий металлургии. Анализ литературных данных позволил выявить, что одной из перспективных технологий, которую можно применить для переработки сложного многокомпонентного техногенного сырья, является фторирование с использованием в качестве активного реагента гидрофторида аммония. NH_4HF_2 представляет собой кристаллическое вещество, которое не несет существенной экологической опасности при приготовлении реакционных смесей, в отличие от фтороводорода, плавиковой кислоты и газообразного фтора. Фторидные процессы известны в технологии монацитов, циркона, шеелита, вольфрамит, ильменита, берилла, каолина и т.д. Положительным экономическим фактором такого метода является возможность регенерации и возврата в процесс фторирующего агента. Красный шлам и хвосты мокрой магнитной сепарации ранее не рассматривались как возможный источник кремнезема. Внимание исследователей всегда привлекали их редкие или масштабные компоненты. Мы в свою очередь решили начать процесс переработки техногенных отходов с выделения кремнезема, что, несомненно, открывает путь для полного вскрытия минералов для дальнейшей работы с остатком. Учитывая, что аморфный SiO_2 и силикагель не теряют своей значимости как носители активных фаз и имеют широкий спектр применения, в работе поставлена задача рассмотреть возможность их использования в качестве основы некоторых функциональных материалов, таких как волластонит, силикат кобальта и натрийхромовый силикат $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$.

Таким образом, целью работы является установление закономерностей и механизма фазообразования в реакциях фторирования кремнийсодержащих многокомпонентных систем и разработка подходов селективного выделения аморфного SiO_2 . Полное отсутствие информации по гидрофторированию выбранного сырья предполагает необходимость проведения исследований в модельных системах с целью установления закономерностей и выявления особенностей протекания процессов для поиска оптимальных условий.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования – красные шламы и хвосты мокрой магнитной сепарации

Исходными материалами для удаления кремния были выбраны:

1. отходы обогащения Качканарского горнообогатительного комбината Евразхолдинга (ЕВРАЗ КГОК) – хвосты мокрой магнитной сепарации (ХММС);
2. отходы глиноземного производства – красные шламы:
 - низкокремнистый шлам (НКШ) – Богословского алюминиевого завода ОК РУСАЛ;
 - высококремнистый шлам (ВКШ) – предприятия «Три Ущелья» КНР (Henan Province, Mianchi MineChina, Jumbo Metals Limited).

Воздушно-сухие ХММС представляют собой легкосыпучий материал серого цвета (рис. 7а), частицы которого имеют неправильную остроугольную форму (рис. 7б). Гистограмма гранулометрического состава, построенная по данным дисперсионного анализа, показывает преобладание частиц достаточно большого размера $+0,2...-0,5$ мм (рис. 8). Перед проведением экспериментов сырье тщательно измельчали в вибрационной мельнице (MLW 4000 КМ 1) или в агатовой ступке и просеивали через сито -1 мм. Химический анализ в пересчете на оксиды (табл. 3) свидетельствует, что основными компонентами ХММС являются соединения кремния, кальция, магния и алюминия. Минералогический состав представлен в табл. 4, рентгенограмма с основными фазами приведена на рис. 9.

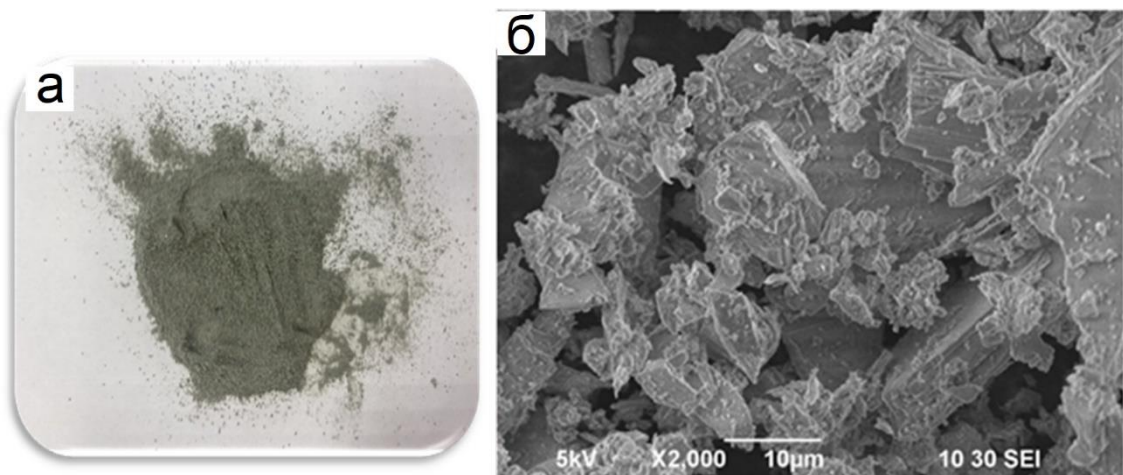


Рисунок 7 – Типичный вид (а) и СЭМ-изображение (б) образца ХММС

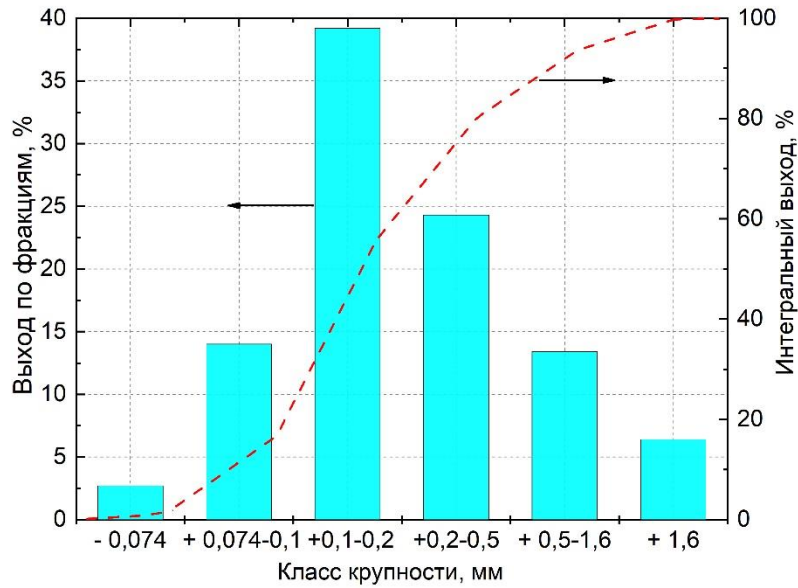


Рисунок 8 – Гранулометрический состав исследуемого образца ХММС

Таблица 3 – Содержание основных компонентов используемых отходов, масс. %

Оксид	ХММС	ВКШ	НКШ
Fe общее	6,3	20,4	47,8
Fe ₃ O ₄	до 3,1	–	0,2
Fe ₂ O ₃	2,5	6,7	41,5
Al ₂ O ₃	6,8	19,8	14,2
CaO	19,5	24,5	12,4
SiO ₂	47,0	28,4	11,4
Na ₂ O	–	11,7	4,5
K ₂ O	–	0,4	0,2
TiO ₂	1,0	2,8	3,8
MgO	17,5	1,05	1,6

Таблица 4 – Минералогический состав ХММС

Минерал	Содержание, масс. %
Титаномагнетит – Fe ₂ TiO ₄	1,5
Диопсид / пироксены – M ¹ M ² Si ₂ O ₆ , M ¹ – Ca ²⁺ , Na ⁺ , Mg ²⁺ , Fe ²⁺ ; M ² – Mg ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Al ³⁺ , Ti ⁴⁺	74,4
Амфибол – AB ₂ C ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ , А – «вакансия», Na, K, Ca; В – Na, Ca, Fe ²⁺ , Mg;	14,2

C – Mg, Fe ²⁺ , Al, Fe ³⁺ , Ti ⁴⁺	
Плагиоклаз – NaAlSi ₃ O ₈ – CaAl ₂ Si ₂ O ₈	8,0
Оливин – Fe ₂ Mg ₈ O ₂₀ Si ₅	1,3
Ильменит – FeO·TiO ₂	0,6

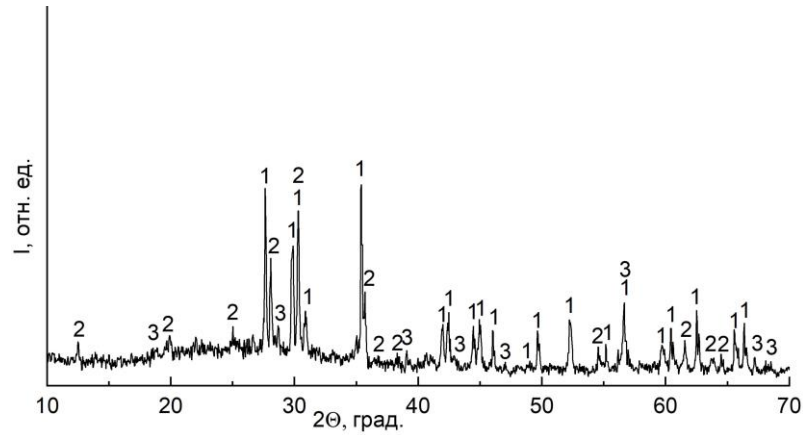


Рисунок 9 – Рентгенограмма ХММС, фазы: 1 – диопсид Ca(Mg,Fe,Al)(Si,Al)₂O₆; 2 – амфибол Ca₂Mg₅Si₈O₂₂(OH)₂; 3 – плагиоклаз (Ca,Na)(Al,Si)AlSi₂O₈

В основу (74,4 %) состава ХММС входит диопсид – минерал группы пироксенов – цепочечных силикатов с общей формулой $M^2M^1Si_2O_6$, которая объединяет родственные породообразующие фазы. В структуре пироксенов анионные радикалы представлены простыми одинарными цепочками кремнекислородных тетраэдров, вытянутыми вдоль оси *c* и соединяющими две неэквивалентные катионные позиции M^1 и M^2 . Позицию M^1 в октаэдрической координации занимают катионы небольшого размера. Координация M^2 менее правильная, и при вхождении крупных катионов (например, Ca), кремнийкислородные цепочки смещаются относительно друг друга, снижая симметрию минерала до моноклинной. Относительное вращение Si-центрированных тетраэдров вокруг мостикового атома кислорода отвечает за структурную гибкость пироксенов и объясняет их полиморфизм, а также существование в широком диапазоне температур и давлений [163]. Алюминий в таких силикатных породах содержится от 1,64 % (магнетитовые оливины) до 5,72 % (рудные пироксены) [164].

Красные шламы – НКШ /ВКШ – отходы глинистого типа, состоящие из мелкой фракции (сливы) и разного количества относительно крупной фракции (пески). НКШ отличается насыщенным красно-коричневым цветом (рис. 10) благодаря высокому содержанию железа в фазе гематита (табл. 3). Гидрохимическая обработка природного сырья (бокситов) приводит к формированию в НКШ высокодисперсных частиц, размер 50 % (D_{50}) которых не превышает 0,5 мкм. Интегральная кривая гранулометрического состава НКШ (рис. 11) имеет крутой

подъем и достаточно длинный «хвост», свидетельствующий о некоторой агломерации. Таким образом, воздушно-сухой НКШ обладает сильно пылящими и мажущими свойствами.

Низкожелезистый ВКШ, обладая так же, как и ХММС серым цветом (рис. 12), представляет собой материал с легко сыпучими частицами неправильной формы. Дисперсионный анализ ВКШ показал преимущественный (56 %) класс крупности +20...–40 мкм (рис. 13) с размером 50 % (D_{50}) частиц до 0,5 мкм, что позволяет расположить отходы по увеличению среднего размера частиц в следующем ряду: НКШ (0,5–1,0 мкм) < ВКШ (20–40 мкм) < ХММС (100–200 мкм).

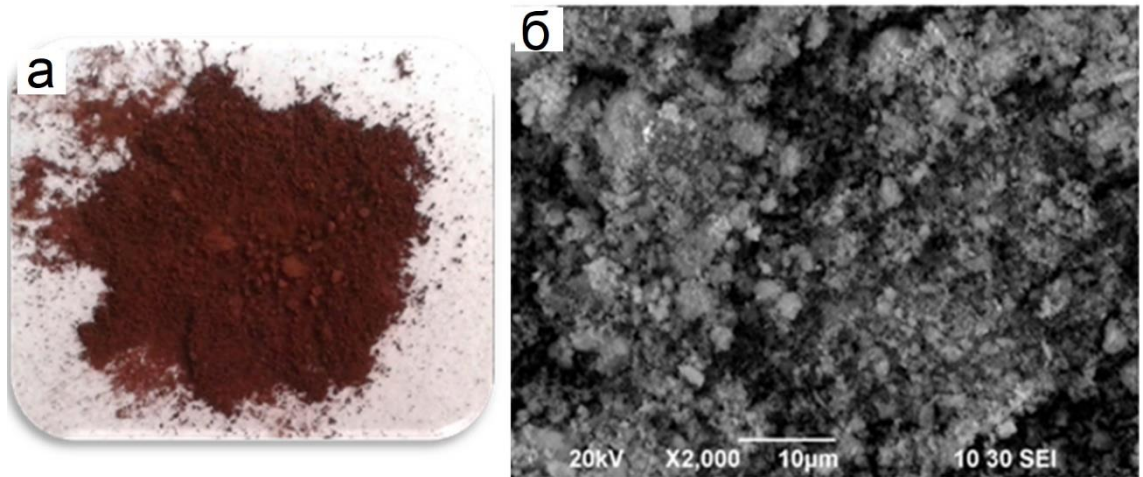


Рисунок 10 – Фотография (а) и СЭМ-изображение (б) измельченного образца НКШ

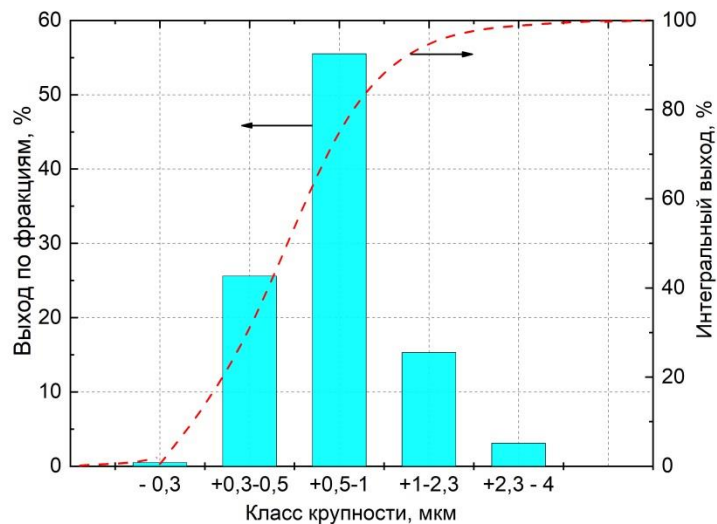


Рисунок 11 – Гранулометрический состав исследуемого образца НКШ

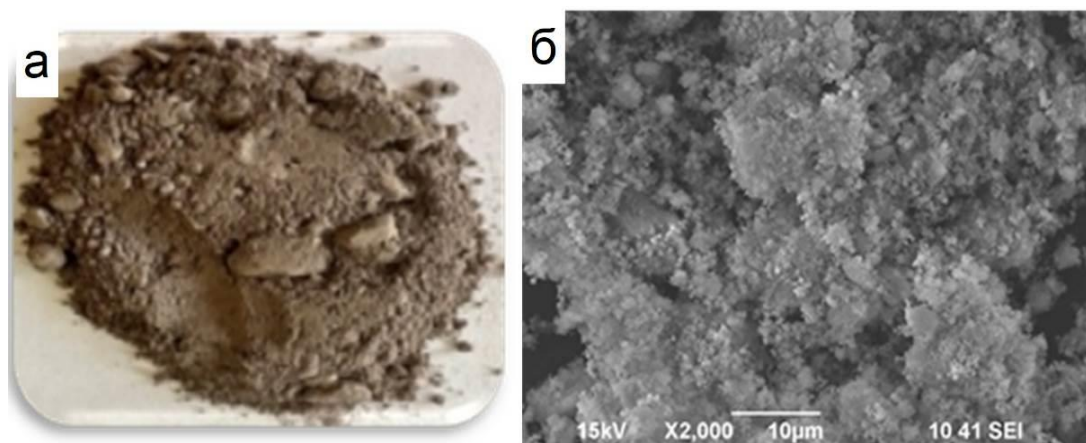


Рисунок 12 – Типичный вид (а) и СЭМ-изображение (б) образца ВКШ

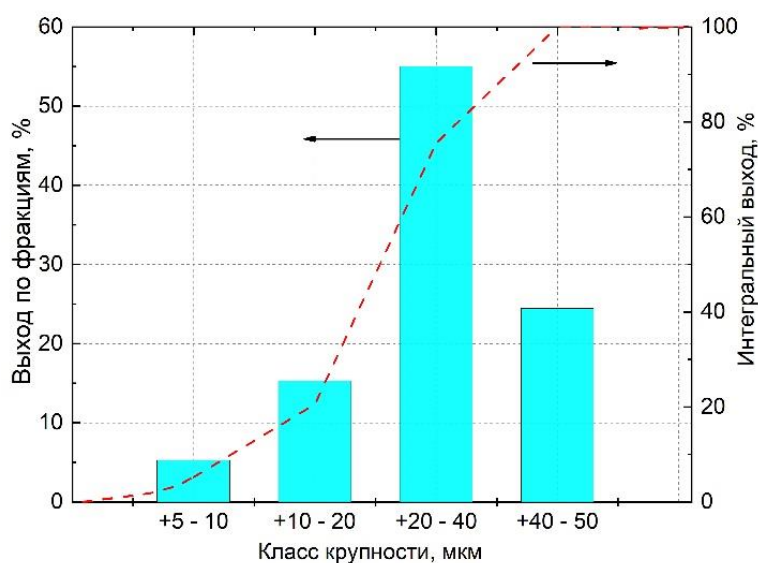


Рисунок 13 – Гранулометрический состав исследуемого образца ВКШ

Химический состав ВКШ и НКШ в табл. 5 свидетельствует о наличии схожего набора основных компонентов при существенно разном их содержании и, соответственно, различающемся минералогическом составе. Содержание микрокомпонентов – редких и рассеянных элементов – в ВКШ и НКШ представлено в табл. 5.

Таблица 5 – Содержание микрокомпонентов в ВКШ и НКШ, в г/т

Элемент	Zr	Nb	Hf	Y	Ce	La	Pr	Nd	Sm	Gd
ВКШ	1029,0	97,2	35,9	129	390,0	199,0	44,2	156,1	29,4	0,8
НКШ	1036,6	83,1	25,7	145,4	507,5	234,4	57,5	222,4	42,6	43,5
Элемент	Eu	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Sc	Ga	U
ВКШ	5,3	3,8	21,4	4,84	13,4	1,9	13,0	82,0	42,5	26,1
НКШ	8,0	5,2	31,0	5,7	16,6	2,3	15,0	86,0	51,4	14,6

Шламы характеризуются достаточно близким содержанием одновременно нескольких основных компонентов, поэтому представляют собой сложный конгломерат минералов. Их дифрактограммы имеют набор рефлексов большого количества минеральных фаз, которые накладываются друг на друга. По данным РФА основными фазами ВКШ (рис. 14) являются, масс. %: натриевый алюмосиликат – канкринит $\text{Na}_8(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})(\text{CO}_3)_{1,44}(\text{OH})_{0,88}$ – 36; катоит $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ – 30; кальцит CaCO_3 – 14; гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 7; магниевый алюмофосфат состава $\text{MgAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ – 7; гиббсит $\text{Al}(\text{OH})_3$ – 6. Основными фазами НКШ (рис. 15) являются, масс. %: гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 40,6; алюминат кальция-натрия $\text{Ca}_{8,68}\text{Na}_{0,625}(\text{Al}_6\text{O}_{18})$ – 37,1; алюмосиликаты натрия $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{1-2}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (канкринит) – 13 и кальция $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ – 7,6 и $\{\text{Ca}_4(\text{H}_2\text{O})_{18}\}[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}]$ – 6; перовскит CaTiO_3 – 6,7; кальцит CaCO_3 – 4,5; рутил TiO_2 – 4,0; циркон ZrSiO_4 – 2,4; диаспор $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ – 1,9.

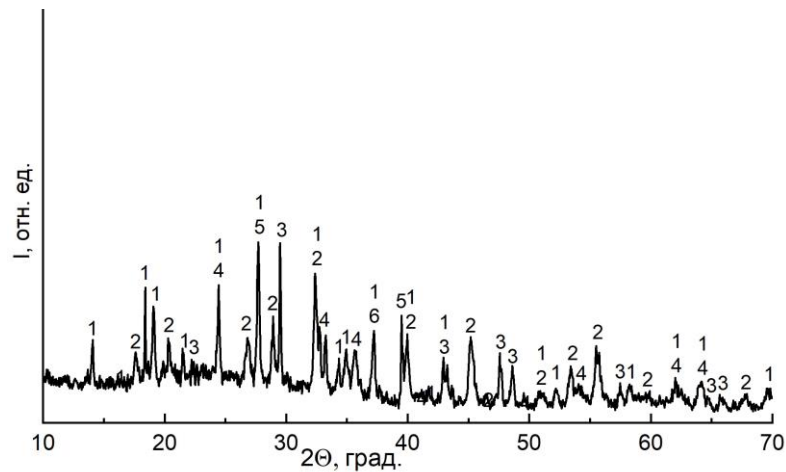


Рисунок 14 – Рентгенограмма ВКШ, фазы: 1 – $\text{Na}_8(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})(\text{CO}_3)_{1,44}(\text{OH})_{0,88}$; 2 – $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$; 3 – CaCO_3 ; 4 – Fe_2O_3 ; 5 – $\text{MgAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$; 6 – $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Анализ состава исходного сырья свидетельствует о присутствии кремния в сырье как в виде природных минералов в ХММС (диопсид, пироксен плагиоклаз и др.), так и в виде вторичных, образовавшихся при гидрохимической переработке глиноземсодержащей руды, натрий и кальциевых алюмосиликатов в шламах.

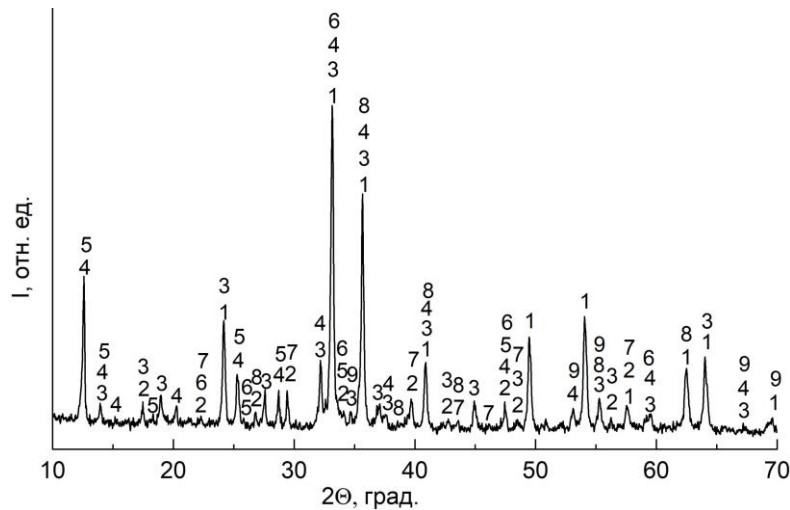


Рисунок 15 – Рентгенограмма НКШ, фазы: 1 – Fe_2O_3 ; 2 – $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 3 – $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{1-2} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 4 – $\text{Ca}_{8,68}\text{Na}_{0,625}(\text{Al}_6\text{O}_{18})$; 5 – $\{\text{Ca}_4(\text{H}_2\text{O})_{18}\}[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}]$; 6 – CaTiO_3 ; 7 – CaCO_3 ; 8 – TiO_2 ; 9 – ZrSiO_4

2.2 Используемые реактивы

В работе использовали следующие вещества и реактивы:

- кислота соляная HCl , 35 % раствор, «х.ч.», ГОСТ 3118–77
- кислота серная H_2SO_4 , 94 % раствор, «х.ч.», ГОСТ 4204–77
- кобальт (II) азотнокислый 6-водный $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, «ч.д.а.», ГОСТ 4528–78
- алюминий азотнокислый 9-водный $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, «ч.д.а.», ГОСТ 3757–75
- формиат кобальта (II) 2-водный $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, «ч», ГОСТ 5407–78
- гидрофторид аммония NH_4HF_2 , «ч.д.а.», ГОСТ 9546–75
- аммиак водный $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, «ч.д.а.»
- оксиды металлов: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , TiO_2 , SiO_2 («ч») и
- трехкальциевый гидроалюминат $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ «технический», ОАО «УАЗ»

Особое внимание стоит уделить фторирующему реагенту NH_4HF_2 , который в нормальных условиях представляет собой инертное кристаллическое вещество со степенью опасности II класса. Это требует соблюдение соответствующих мер безопасности при работе. Реакционная способность NH_4HF_2 сопоставима с газообразным HF , однако хранение и использование твердофазного вещества является предпочтительным.

2.3 Методики проведения экспериментов

Фторирование сырья с целью получения раствора ГФСА проводили двумя методами: спеканием с сухим NH_4HF_2 и гидрохимической обработкой раствором NH_4HF_2 . Раствор ГФСА, полученный путем растворения возгона или отделением от нерастворимого остатка при

гидрохимическом выщелачивании, использовали для осаждения кремнезема. Кремнезем отделяли центрифугированием, промывали и использовали влажным в виде геля или в виде сухого продукта, которые являются сырьем в синтезе силикатов или материалов на основе SiO_2 .

2.3.1 Методика твердофазного фторирования

Смеси NH_4HF_2 с объектами исследования готовили в требуемых соотношениях, тщательно перетирали, помещали в никелевую лодочку емкостью 50 г. Масса навесок для экспериментов составляла от 5 до 40 г. Их обжиг осуществляли на лабораторной установке, собранной на базе муфельной печи (ПМ–12М2П–1200, Россия). Конструкция содержит изготовленный из нержавеющей стали герметичный реактор с закручивающейся крышкой, которая снабжена впускным отверстием для подачи воздуха компрессором (рис. 16 а, б). Нагревание проводили при температурах от 100 до 500 °С со скоростью 10 град/мин с выдержкой от 1 до 2 ч. Разделение и сбор летучих продуктов происходили в охлаждаемой через внешний змеевик зоне реактора. Осажденный из газовой фазы ГФСА в данной зоне реактора выгружался после полного охлаждения для дальнейших исследований и переработки с переводом в водный раствор. Для выхода и регенерации других газообразных продуктов и продуваемого воздуха предусмотрена трубка с рассеивателем, погруженная в заполненный водой приемник.

Изучение термического поведения компонентов техногенных отходов при взаимодействии с NH_4HF_2 проводили с использованием чистых оксидов Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , TiO_2 , SiO_2 , а также трехкальциевого гидроалюмината $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на термоанализаторе Термоскан-2 («Аналитприбор», Россия). Дополнительно проводили изотермический обжиг сырья / оксидов с реагентом с выдержкой при выбранных температурах в течение 2 ч с последующей идентификацией фазового состава продуктов.

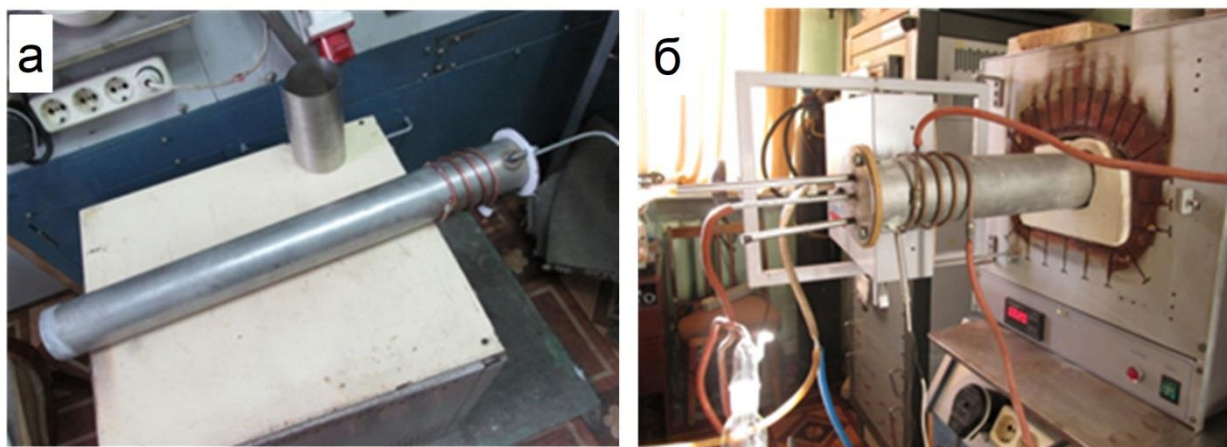


Рисунок 16 – Стальной реактор с охлаждающим змеевиком – а, печь с установленным реактором и газовая ловушка Дрекслея – б

2.3.2 Методика гидрохимического выщелачивания

Процесс гидрохимического выщелачивания для избирательного растворения компонентов проводили путем смешивания навески исследуемого материала с раствором реагента NH_4HF_2 , именно, кремния в виде гексафторосиликата аммония (ГФСА) [165]. Навеску сырья (ВКШ, НКШ или ХММС) массой от 1 до 20 г помещали в нагретый до определенной температуры (25–95 °С) раствор NH_4HF_2 выбранной концентрации 1–40 масс. % при соотношении жидкость: твердое Ж:Т = 100:1. Фторопластовый стакан с полученной пульпой погружали в водяную баню и выдерживали при перемешивании в течение заданного времени (от 30 мин до 3 суток). В качестве теплоносителя была использована дистиллированная вода. Ряд опытов был проведен с применением УЗ-воздействия с нагревом («САПФИР» с мощностью генератора 100 Вт и частотой 35 кГц, Россия) или магнитной мешалки с нагревом (ПЭ-6110, Россия). Для предотвращения уноса паров из реакционной зоны сосуда накрывали крышками. Объем выщелачивающего раствора NH_4HF_2 составлял от 100 до 500 мл.

Si-содержащий раствор отделяли от нерастворимого остатка фильтрованием на фильтровальной бумаге «синяя лента» или центрифугировали на центрифуге (СМ-6М, ЕЛ, Латвия) в течение 5 мин со скоростью 3000 об/мин. Твердые образцы остатков от выщелачивания промывали дистиллированной водой и сушили до постоянной массы в сушильном шкафу (SNOL 67/350, ООО «СНОЛ-ТЕРМ», Литва) при температуре 120 °С.

2.3.3 Методика получения аморфного кремнезема

Осаждение SiO_2 проводили золь-гель методом путем медленной нейтрализации кремнийсодержащего фторидного раствора раствором аммиака. Как известно, золь-гель метод включает в себя следующие важнейшие стадии [166]:

1. Образование коллоидного раствора (золя) вследствие формирования наночастиц веществ, обладающих низкой растворимостью в жидкой фазе. Образование в пересыщенном растворе зародышей новой фазы, имеющих размер, превышающий критический, их рост путем присоединения дополнительных количеств вещества из раствора. Процессами роста частиц можно управлять изменением химического состава и рН раствора.

2. Формирование геля путем изменения рН и дестабилизацией коллоидного раствора с уменьшением его текучести для образования объемной сетки частиц.

3. Сушка геля и удаление жидкости из пространства между частицами сетки. В результате механически непрочный гель после дегидратации приобретает свойства твердого тела [167].

Для формирования геля SiO_2 значение pH водного раствора гексафторосиликата аммония (ГФСА) постепенно повышали с 1–2 до 8–9 добавлением по каплям раствора аммиака (1:1) при непрерывном перемешивании при различных температурах от 20 до 90 °С. Значение pH раствора контролировали с помощью иономера («АНИОН 4154», Россия). Осаждение прекращали при достижении заданного значения pH. Гель подвергали старению от 1 ч до 3 суток. Кремнегель отделяли центрифугированием, отмывали дистиллированной водой для удаления фторид-ионов и сушили при 120 °С до постоянной массы. Степень извлечения кремнезема $\alpha(\text{SiO}_2)$ (%) рассчитывали по формуле (2.1):

$$\alpha(\text{SiO}_2) = 100\% \times (C_2 \times m_2) / (C_1 \times m_1), \quad (2.1)$$

где C_1 и C_2 – содержание кремния (доли, масс. %) в исходном сырье и остатке с их массами m_1 и m_2 (г), соответственно.

2.3.4 Синтез гидроксисиликата кобальта

Образцы кобальтсодержащих материалов на основе кремнезема (обозначенные как SiO_2/Co) получали в гидротермальных условиях (ГТ) в автоклавах с тефлоновыми сосудами. Навеску кремнегеля / сухого кремнезема в присутствии пептизатора NH_4Cl выдерживали в ультразвуковой ванне в течение 30 мин, добавляли раствор аммиака до $\text{pH} > 8-9$. Раствор формиата кобальта добавляли к суспензии кремнезема при варьировании мольного отношения (МО) $\text{Co}:\text{Si}$ в интервале (0,001–2,5):1. После выдержки реакционной смеси в автоклаве при 100 °С в течение 10–12 ч и охлаждения продукт отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Механохимический синтез (МХС) проводили путем помола смеси сухих оксидов SiO_2 и Co_3O_4 при МО $\text{Co}:\text{Si} = (0,001-1):1$ в агатовой ступке в течение 2 ч в присутствии этанола с последующей сушкой при 120 °С. Предварительно Co_3O_4 был получен прокаливанием оксалата кобальта CoC_2O_4 при 300 °С в течение 4 часов.

2.3.5 Синтез силикатов и композитов на основе кремнезема

Полученные осаждением из раствора фторосиликата аммония гель SiO_2 с влажностью 80–95 % или сухой SiO_2 смешивали с солями металлов в заданных для выбранного состава соотношениях и упаривали до сухих солей, которые затем обжигали и анализировали. Для синтеза силиката кальция брали оксид кальция (прокаленную известь при 1000 °С $\text{Ca}(\text{OH})_2$) в мольном соотношении $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:1-1,2$. Смесь обжигали ступенчато при температурах 600, 800, 850, 1000 и 1100 °С в течение 2 ч с контролем состава.

Для формирования CoAl_2O_4 кремнегель пропитывали растворами солей алюминия и кобальта в стехиометрическом соотношении. Для получения Co_2SiO_4 с сохранением в конечном составе в качестве основы около 50 % SiO_2 использовали только раствор соли кобальта. Сухие полупродукты перетирали и обжигали ступенчато с выдержкой при температурах 300, 800, 1000, 1050 и 1300 °С в течение 2 ч. В качестве источника кобальта и алюминия использовали формиаты $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{HCOO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или нитраты $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Для синтеза $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ брали насыщенный раствор $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в стехиометрии с SiO_2 , упаривали досуха соли и обжигали при температуре 1000 °С в течение 2 ч.

2.4 Химический анализ

Для определения элементного состава использованы атомно-эмиссионная (ICP-AES, ИСП-АЭС) и масс-спектрометрия (ICP-МС, ИСП-МС) с индуктивно связанной аргонной плазмой (спектрометры Optima 2100DV и ELAN 9000). Содержание кремния устанавливали колориметрическим методом в виде желтого кремнемолибденового комплекса [168].

2.5 Дифференциальный термический анализ

Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на термоанализаторе Термоскан-2 (Аналитприбор, Россия), в никелевом или кварцевом тигле (суммарная навеска 0,2–0,5 г) на воздухе со скоростью нагрева 5–10 °С/мин в диапазоне температур 25–1000 °С. В качестве инертного эталонного материала использовали Al_2O_3 .

2.6 Рентгенофазовый анализ

Фазовый анализ проводили методом рентгеновской порошковой дифракции с помощью аппарата Shimadzu XRD-7000 (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) в интервале брегговских углов $(2\theta) = 5\text{--}70^\circ$ с шагом сканирования 0.03° , время экспозиции 2–3 с на точку при комнатной температуре в атмосфере воздуха. Полученные дифрактограммы были обработаны в программном пакете WinXPow, фазы идентифицированы с помощью картотеки Powder Diffraction File PDF2 (JCPDS-ICDD, выпуск 2016).

2.7 Спектроскопические методы

ИК-спектры регистрировали в области 400–4000 cm^{-1} с помощью спектрометра диффузного отражения с Фурье-преобразованием Spectrum One, Perkin Elmer, England.

Для определения цветности образцов были получены спектры диффузного отражения в диапазоне видимого света ($\lambda=360\text{--}830$ нм) на спектрофотометре UV-3600 Shimadzu, оснащенный приставкой ISR3100 с интегрирующей сферой, в качестве эталона использовали сульфат бария BaSO_4 . Полученные данные представляли в международной системе CIE 1931 XYZ, где за три первичных приняты цвета, реально не существующие, но линейно связанные с цветами R, G и B (красный, зеленый, синий). Цвет в системе XYZ выражается векторной суммой: $F = Xx + Yu + Zz$. Яркости первичных цветов x и y приняты равными нулю, поэтому яркость цвета F характеризуется координатой цвета Y . Сумма всех координат цветности равна единице, поэтому для характеристики цветности используют две координаты и графически изображают цветность в декартовых координатах.

2.8 Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия

Морфологию поверхности образцов и их элементный состав исследовали на растровом сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6390LA (Япония). Энергодисперсионный микроанализ, в основе которого лежит анализ характеристического рентгеновского излучения, проводился с помощью приставки JEOL JED-2300 с напряжением 10–20 кВ. Количественная ошибка анализатора составляет 1 % при напряжении на катоде 20 кВ и размере фокального пятна 60 нм. Порошкообразные образцы наносили на углеродный скотч, съемку проводили в режимах вторичных (обзор поверхности образца) и отраженных электронов (изучение химического состава образца).

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ)¹ выполнена на электронном микроскопе ThemisZ (Thermo Fisher Scientific, USA) с ускоряющим напряжением 200 кВ и предельным разрешением 0.07 нм. Запись изображений осуществлялась с помощью матрицы прибора с зарядовой связью (CCD-матрица) Ceta 16 (Thermo Fisher Scientific, USA). Прибор оснащен энергодисперсионным спектрометром рентгеновского характеристического излучения (EDX) SuperX с полупроводниковым Si-детектором, разрешение по энергии 128 эВ. Образцы наносились на углеродные подложки, закрепленные на медных сетках, с использованием ультразвукового диспергатора УЗД-1УЧ2. Образец помещается в спирт, нанесенный на ультразвуковой диспергатор, после этого происходит испарение и последующее осаждение частиц образца на медную сеточку.

¹ Исследования проведены в Институте катализа СО РАН к.х.н. Е.Ю. Герасимовым

2.9 Измерение пикнометрической плотности

Определение плотности по гелию образцов проводится методом газовой пикнометрии на приборе Micromeritics AccuPyc II 1340 V1. Молекулы газообразного гелия проникают в поры образца, образец вытесняет объем газа, равный объему истинно твердой фазы. Плотность материала рассчитывается с использованием уравнений состояния идеальных газов и уравнений материального баланса. Навеска образца помещается в калиброванную камеру объемом 1 см³ на 60–70% объема и заполняется гелием (99,999 % об.).

2.10 Измерение размера частиц и удельной площади поверхности

Распределение частиц по размерам материалов исследовали на лазерном анализаторе Horiba Partica, LA-950. Метод основан на преломлении параллельного монохроматического света при попадании его на границу раздела двух сред «частица/вода», вследствие чего из-за интерференции возникает дифракционная картина Фраунгофера. Образец насыпали в диспергирующее устройство, заполненное водой, оснащенное ультразвуковой ванной и циркуляционным насосом. Измерительный диапазон составляет от 1 до 30 мкм.

Измерение удельной площади поверхности, объема и размера пор проводили методом низкотемпературной сорбции азота на основании изотерм адсорбции и десорбции азота при температуре 77 К с использованием анализатора Micromeritics Gemini VII 2390T, USA. Образцы дегазировали при 100–200 °С под вакуумом в течение 2 часов. Удельную поверхность ($S_{уд}$) образцов рассчитывали методом БЭТ (предложен С. Брунауэром, П. Эмметом и Э. Теллером), объем микропор (V) – t -методом по адсорбционной ветви изотермы, средний диаметр пор – методом Баррета–Джойнера–Халенды (BJH) по десорбционной ветви изотермы. Общий объем пор ($V_{пор}$) определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0,995. Поры адсорбентов классифицировали по системе принятой Международным союзом чистой и прикладной химии (IUPAC) [169].

Из величины удельной поверхности рассчитывали средний диаметр частиц в предположении их сферической формы по уравнению (2.2), где d – средний размер частиц ($м \cdot 10^{-6}$), ρ – плотность ($г/м^3$), $S_{уд.пов.}$ – величина удельной поверхности ($м^2/г$).

$$d = \frac{6}{\rho \cdot S_{уд.пов.}} \quad (2.2)$$

2.11 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на электронном спектрометре VG ESCALAB MK II в камере-анализаторе с

вакуумом $\sim 10^{-8}$ Па. В качестве возбуждающего рентгеновского излучения использовали немонахроматизированное излучение MgK_{α} . Сканирование проводилось в диапазоне энергий связи 0–1000 эВ с шагом 0,1–0,5 эВ. Зарядку образца при фотоэмиссии учитывали по линии C1s от естественных углеводородных загрязнений ($E_b(C1s) = 284,5$ эВ).

2.12 Определение фотокаталитической активности

Эффективность гидросиликата кобальта в качестве фотокатализатора оценивали по скорости окисления эталонного органического соединения, в качестве которого использовали гидрохинон (пара-дигидроксибензол, бензол-1,4-диол). Для фотокаталитических испытаний 50 мг образца помещали в кварцевую фотореакторную ячейку, содержащую 25 мл раствора гидрохинона с исходной концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Раствор также содержал 0,03 М сульфата натрия в качестве фонового электролита. Реактор с суспензией при перемешивании облучали с помощью лампы БУФ-15 («Светотехника», Россия) ($\lambda=253$ нм) и лампы синего света ($\lambda=460$ нм). Суспензию перемешивали в темноте в течение 30 минут, чтобы обеспечить адсорбционное равновесие перед освещением. Через дискретные промежутки времени (1–2 ч) концентрацию гидрохинона определяли методом вольтамперометрии на полярографе ПУ-1 («Гомельский завод измерительных приборов», Белоруссия). Схема измерения – трехэлектродная. В качестве индикаторного электрода использовали стеклоуглеродный цилиндрический электрод с рабочей поверхностью $0,44$ см², вспомогательный электрод и электрод сравнения – насыщенные хлоридсеребряные электроды марки ЭВЛ – 1МЗ. Аналитическим сигналом служил пик окисления системы гидрохинон/хинон при потенциале около 0,0 В, регистрацию тока окисления проводили в дифференциальном режиме. Скорость изменения потенциалов составляла 0,030 В/с. Эксперимент заканчивали, когда концентрация гидрохинона уменьшалась до нуля, либо переставала изменяться в ходе облучения. Стабильность фотокаталитических свойств образцов оценивали по нескольким циклам процесса фотоокисления на одном и том же образце. Контрольными образцами служили индивидуальные оксиды Co_3O_4 и SiO_2 .²

2.13 Прогнозирование параметров выщелачивания

Для прогнозирования влияния параметров выщелачивания на извлечение кремния на основании полученных экспериментальных данных было использовано машинное обучение с использованием искусственных нейронных сетей [170, 171]. Данные для построения

² Исследование выполнено к.х.н. Л.Ю. Булдаковой и к.х.н. М.Янченко (ИХТТ УрО РАН).

поверхностей были получены при помощи полносвязной нейронной сети, реализованной в программе собственной разработки на языке программирования Python 3 [172]. Особенность полносвязной нейронной сети заключается в том, что каждый нейрон данного слоя связан со всеми нейронами предыдущего и следующего слоя. Нейронная сеть состояла из 3 слоев (рис. 17). Входной слой включал 3 нейрона для подачи на них входящих переменных: температуры, времени и концентрации реагента. Скрытый слой содержал 9 нейронов. Скрытые слои – те, которые располагаются между входным и выходным слоями. Количество скрытых слоев и нейронов в них подбирается вручную для достижения наилучших показателей нейронной сети. В выходном слое был 1 нейрон, возвращающий прогнозируемое значение выхода продукта для введенных значений переменных. В качестве функции активации нейронов использовалась логистическая функция (2.3), также называемая сигмоидой:

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{(-x)}} \quad (2.3)$$

где x – сумма произведений сигналов (в случае входящего слоя – переменных) и весовых коэффициентов, передаваемых от нейронов предыдущего слоя на нейрон следующего слоя. Стартовые значения весовых коэффициентов (w) задавались случайным образом. Далее в процессе обучения эти значения оптимизировались алгоритмом на основе градиентного спуска и обратного распространения ошибки [173] так, чтобы минимизировать разницу между экспериментально измеренным и прогнозируемым нейронной сетью выходом продукта. Число эпох обучения было задано равным 500000, коэффициент обучения имел значение 0,2.

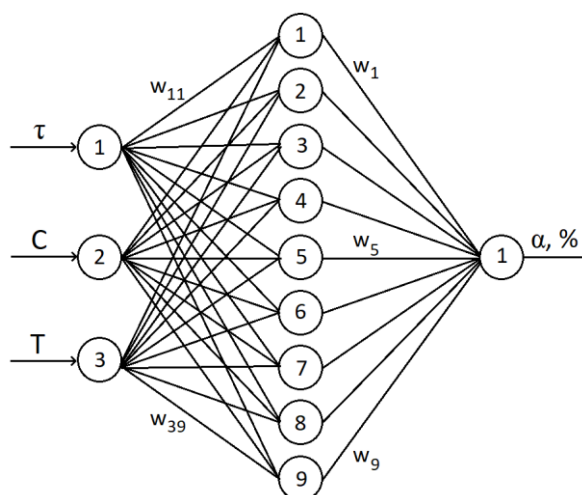


Рисунок 17 – Конфигурация нейронной сети. Кружками обозначены нейроны, линиями – связи между нейронами, w_{ij} – весовые коэффициенты между нейронами входного и скрытого слоя, w_j – весовые коэффициенты между нейронами скрытого и выходного слоя. Параметры: T – температура ($^{\circ}\text{C}$), C – концентрация реагента (NH_4HF_2 , масс. %), τ – время реакции (ч) и α – выход продукта ($\% \text{SiO}_2$)³.

³ Разработка и написание программы выполнялось совместно с к.х.н. И.С. Попов

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 2

1. Выбраны и охарактеризованы объекты исследования (вид техногенного сырья) – низко и высококремнистые красные шламы глиноземного производства и хвосты мокрой магнитной сепарации титаномагнетитов.
2. Приведено описание экспериментальных методик, которые позволяют целенаправленно разрушить кремнийсодержащие минералы сырья с переводом кремния в раствор в виде фтороаммонийного комплекса для последующего осаждения кремнезема и получения функциональных материалов на основе SiO_2 .
3. Предложены два способа переработки сырья (твердофазный и гидрохимический) для определения параметров селективности извлечения кремнезема и их обоснования. Описаны условия экспериментальной методики гидролитического разложения кремнийсодержащего раствора.
4. Описан комплекс независимых экспериментальных методов для получения достоверных сведений о фазовом и химическом составе, структуре и физико-химических свойствах исследуемых объектов.

ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КРЕМНЕЗЕМА ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ NH_4HF_2

Основной материал главы изложен в работах:

1. 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.
2. 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.
3. 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, DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.307.
4. **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. – P. 050020-1- 050020-6. – 2020. DOI: 10.1063/5.0032199
5. **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. – DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.900.
6. **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.
7. **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. DOI: 10.31857/S0040357124010085.

Анализ литературы показывает, что в настоящее время фторидный способ переработки кремнийсодержащего сырья с извлечением кремнезема представляет значительный интерес. Существенным преимуществом этого метода является экзотермический характер большинства химических реакций и возможность селективного выделения кремния. Однако особенностью

работы с фторсодержащими реагентами является необходимость использования устойчивой аппаратуры (фторопласт, сталь).

Для извлечения кремния на первом этапе технологии переработки техногенного сырья предлагается два способа получения кремнийсодержащего раствора. В первом случае в результате твердофазного фторирования возгоняется фторидный комплекс кремния, который обладая высокой растворимостью, после улавливания растворяли в водном растворе (рис. 18). Второй способ заключается в прямом гидрохимическом выщелачивании сырья фтороаммонийным раствором и отделении кремнийсодержащего раствора фильтрованием (рис. 19). На следующем этапе гидролитического разложения фторсиликатного раствора предполагается выявить параметры, влияющие на состав и структуру кремнийсодержащих продуктов, определяющие возможность практического использования, в том числе для синтеза функциональных силикатов и материалов на основе аморфного кремнезема.

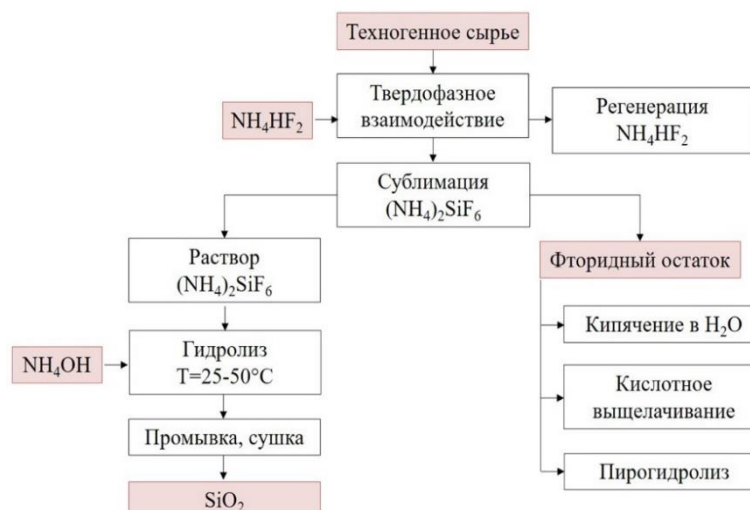


Рисунок 18 – Принципиальная схема твердофазного способа переработки сырья

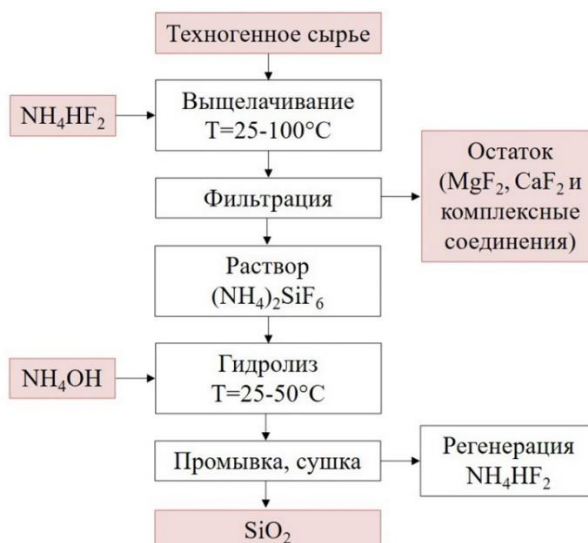


Рисунок 19 – Принципиальная схема гидрохимического способа переработки сырья

3.1 Термодинамическое обоснование процесса фторирования

В составе ХММС основным компонентом является диоксид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, а в глиноземных шламах – алюмосиликат натрия состава $\text{NaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Химические реакции, описывающие взаимодействие макрокомпонентов и минералов сырья с NH_4HF_2 , отличаются глубиной фторирования (таблица 6, 7). Продуктами фторирования силикатов являются фторосиликаты аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 / (\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ и фториды/фторометаллаты аммония. Оценка термодинамической вероятности протекания реакций проведена с учетом, что теплоемкость веществ остается постоянной в диапазоне температур 298–773 К. Критерием протекания химической реакции в изобарно-изотермических условиях является величина изменения энергии Гиббса (изобарно-изотермический потенциал, ΔG), которая рассчитывается по закону Гесса, с использованием теплового эффекта (ΔH_{298}^0) и изменения энтропии (ΔS_{298}^0) в стандартных условиях [174]:

$$\Delta_r H^0 = \sum \Delta H_{\text{исх}}^0 - \sum \Delta H_{\text{кон}}^0 \quad (3.1)$$

$$\Delta_r S^0 = \sum \Delta S_{\text{исх}}^0 - \sum \Delta S_{\text{кон}}^0 \quad (3.2)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (3.3)$$

Термодинамическая возможность реакции определяется знаком изменения энергии Гиббса (открытая система), т. е. при $\Delta_r G^0 < 0$ реакция самопроизвольно протекает в прямом направлении, а при $\Delta_r G^0 > 0$ реакция самопроизвольно будет проходить только в обратном направлении. Для определения температурного прироста термодинамических функций использовали сведения о теплоемкости участников реакции с учетом фазовых превращений. Термодинамические расчеты были осложнены тем, что для ряда веществ отсутствуют (или приводятся лишь приближительные) характеристические функции (энтальпия, энергия Гиббса). Рассчитанные значения $\Delta_r H_{298}^0$ и $\Delta_r G^0$ при температурах до 773 К с интервалом в 100 К, приведенные в таблице 7, показывают возможность прямого взаимодействия большинства оксидов (SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 , Sc_2O_3 , щелочных металлов) с NH_4HF_2 . Рассчитанные нами термодинамические величины (рис. 20) дополняют и согласуются со значениями из работы [175].

Взаимодействие SiO_2 с NH_4HF_2 термодинамически возможно с образованием обоих комплексных фторидов $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ во всем интервале температур. При этом вероятность образования $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ по реакции 2 (таблица 6) в присутствии избытка реагента при стандартных условиях термодинамически выше, чем образования $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ по реакции 1. При повышении температуры обе экзотермичные реакции становятся практически равнозначными. Однако уже при $\sim 210^\circ\text{C}$ происходит разложение $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ с выделением NH_4F , а также реагента NH_4HF_2 [62]. При более высоких температурах продуктами

взаимодействия будут аммиак, вода и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, который сублимируется при температуре около 320 °С.

Образование гексафторалюмината аммония по реакции 3 является экзотермическим и вероятно во всем температурном интервале. При недостатке реагента или при повышении температуры более 673 К (400 °С) в продуктах появление фторида алюминия по реакции 3' или в результате разложения фторидного комплекса по реакции 3''. При этом при разложении с выделением газообразных продуктов после 473 К начинает преобладать энтропийный фактор.

Реакция 4 с участием рутила при температурах ниже 473 К (200 °С) термодинамически маловероятна, либо ее скорость незначительна. Однако, при увеличении температуры выше 573 К (300 °С) в присутствии газообразного реагента $\Delta_r G^0$ становится отрицательным, что свидетельствует о возрастающем энтальпийном факторе. Сублимация $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ происходит без разложения при температурах выше 873 К [12]. Оксид железа (II) менее активно фторируется NH_4HF_2 , чем оксид железа (III) (рис. 20).

Таблица 6 – Реакции взаимодействия монооксидов и минералов с NH_4HF_2 [61, 87, 165, 175]

Реакции	Компонент	Химическая реакция
1	SiO_2	$\text{SiO}_2 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \uparrow$
2	SiO_2	$\text{SiO}_2 + 3,5\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7 + 2\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{NH}_3 \uparrow$
3	Al_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$
3'	Al_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{AlF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{NH}_3$
3''		$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 = \text{AlF}_3 + 3\text{HF} + 3\text{NH}_3$
4	TiO_2 (рутил)	$\text{TiO}_2 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \uparrow$
5	Fe_2O_3	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$
6	FeO	$\text{FeO} + \text{NH}_4\text{HF}_2 = \text{FeF}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \uparrow$
7	CaO	$\text{CaO} + \text{NH}_4\text{HF}_2 = \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \uparrow$
8	Sc_2O_3	$\text{Sc}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{ScF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{NH}_4\text{F}$
9	MgO	$\text{MgO} + \text{NH}_4\text{HF}_2 = \text{MgF}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \uparrow$
10	Na_2O	$\text{Na}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \uparrow$
11	K_2O	$\text{K}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{KF} + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \uparrow$

12	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12} + 9\text{NH}_4\text{HF}_2 =$ $= 3\text{CaF}_2 + 2(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 3\text{NH}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$
13	$\text{NaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$\text{NaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 12\text{NH}_4\text{HF}_2 =$ $= 2(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 2(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{NaF} + 2\text{NH}_3 \uparrow + 9\text{H}_2\text{O} \uparrow$
14	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + 8\text{NH}_4\text{HF}_2 =$ $= \text{CaF}_2 + \text{MgF}_2 + 2(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \uparrow + 4\text{NH}_3 \uparrow$

Таблица 7 – Результаты расчета термодинамических функций реакций взаимодействия оксидов с NH_4HF_2 из Таблицы 6

Р-ции	$\Delta\text{H}^0_{298},$ кДж моль	$\Delta\text{G}^0_{298},$ кДж моль	$\Delta\text{G}^0_{373},$ кДж моль	$\Delta\text{G}^0_{473},$ кДж моль	$\Delta\text{G}^0_{573},$ кДж моль	$\Delta\text{G}^0_{673},$ кДж моль	$\Delta\text{G}^0_{773},$ кДж моль
1	-20,2	-46,7	-63,8	-85,3	-103,2	-116,5	-124,3
2	-23,6	-74,7	-80,7	-85,1	-88,4	-88,2	-81,1
3	-229,9	-289,9	-281,5	-278,8	-239,3	-166,1	-53,6
3'	68,3	-87,7	-127,6	-180,7	-231,8	-280,1	-325,1
3''	632,4	355,9	286,2	193,4	100,6	7,8	-85,1
4	-128,2	58,7	41,2	10,3	-5,5	-20,7	-52,2
5	-119,3	-287,6	-289,7	-293,1	-295,2	-298,4	-300,8
6	32,6	-20,1	-33,4	-51,1	-68,1	-84,3	-99,2
7	-121,9	-174,9	-188,4	-206,4	-223,8	-240,3	-255,7
8	-136,4	-156,6	-161,8	-167,4	-168,2	-189,3	-192,8
9	-51,5	-100,1	-117,1	-135,9	-153,2	-169,6	-184,9
10	-266,9	-318,9	-332,3	-349,9	-366,7	-382,4	-396,9
11	-311,1	-368,1	-372,5	-391,3	-409,3	-425,9	-440,6
12	-440,4	-106,5	-109,4	-112,7	-116,1	-120,2	-126,4
13	-96,1	-815,2	-802,5	-782,7	-778,4	-719,1	-710,2
14	-17,1	-244,3	-246,5	-250,3	-253,7	-261,4	-269,7

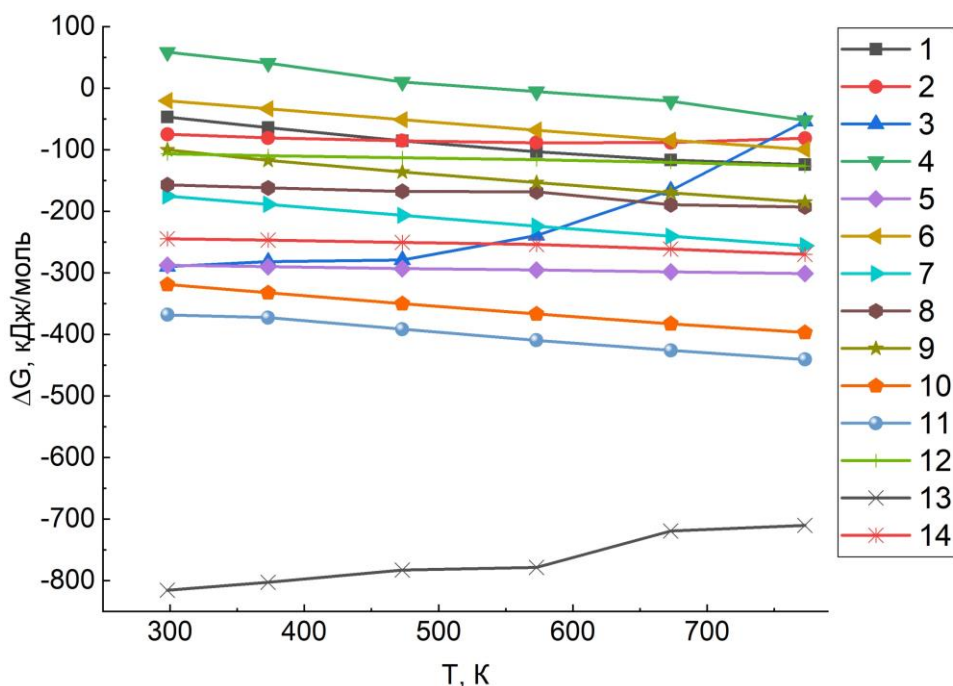


Рисунок 20 – Изменение энергии Гиббса от температуры для реакций фторирования простых оксидов и минералов: 1, 2 – SiO_2 ; 3, 3', 3'' – Al_2O_3 ; 4 – TiO_2 (рутил); 5 – Fe_2O_3 ; 6 – FeO ; 7 – CaO ; 8 – Sc_2O_3 ; 9 – MgO ; 10 – Na_2O ; 11 – K_2O ; 12 – $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$; 13 – $\text{NaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; 14 – $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$

Отрицательные значения ΔG^0_{298} (рис. 20) реакций фторирования оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, железа II и III и скандия свидетельствуют о возможности прямого взаимодействия, что подтверждается экспериментально. Указанные экзотермические реакции сопровождаются повышением разупорядоченности в системах, как при низких, так и при высоких температурах. Повышение температуры приводит к росту произведения $T\Delta S$, и изменение энергии Гиббса принимает еще более отрицательные значения. Таким образом, движущая сила этих реакций определяется как энтальпийным, так и энтропийным факторами.

Реакции сложных силикатных фаз $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ с NH_4HF_2 также протекают с экзотермическими эффектами и характеризуются отрицательными значениями ΔG^0_{298} и ΔH^0_{298} (уравнение 13 и 14). Алюмосиликат натрия со структурой слоистого цеолита отличается высокой доступностью ионов натрия, поэтому полное вскрытие алюмосиликатной матрицы происходит довольно легко с самой большой по абсолютной величине ΔG^0_{298} . Разложение гидрофторидом аммония диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (ур. 14), в котором цепочки полиэдров кальция и магния объединены между собой параллельными им цепочками $[\text{Si}_2\text{O}_6]^-$, протекает также самопроизвольно с отрицательной величиной ΔG^0_{298} . При этом разрушение структуры в результате образования фторидов щелочноземельных металлов Ca и Mg облегчает синтез $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ со снижением значения ΔG^0_{298} по сравнению с индивидуальными оксидами.

Таким образом, анализ рассчитанных термодинамических функций фторирования показывает, что NH_4HF_2 является активным реагентом в реакциях как с простыми веществами

(оксидами), так и с минеральными фазами техногенных отходов. При этом в некоторых случаях фторирование минералов является энергетически менее затратным и более выгодным. А повышение температуры приводит к снятию энергетических барьеров, увеличению энтропийного фактора реакций с участием газовой фазы и ускорению кинетики процессов образования не только фторидов, но и комплексных фторометаллатов аммония. Несмотря на то, что реакции фторирования непосредственно кислотой HF или газообразным F₂ более вероятны (с наименьшими значениями энергии Гиббса), использование NH₄HF₂ позволяет избежать замещения кислорода в оксидах и образования устойчивых оксифторидов и газообразных фторидов (SiF₄). Эти продукты потребуют специальных условий работы, более высоких температур для переработки и последующей утилизации. В присутствии избытка NH₄HF₂ эти продукты будут отсутствовать, а само фторирование сырья – более технологично. Однако, несмотря на принципиальную ясность того, какие реакции осуществимы с индивидуальными оксидами и необходимы для переработки многокомпонентного сырья, в частности техногенных отходов, каждая из них требует проверки и доработки.

3.2 Спекание монооксидов и техногенного сырья с гидрофторидом аммония

Твердофазное фторирование многокомпонентного сырья с помощью NH₄HF₂ следует рассматривать как многоступенчатый и сложный процесс, который предполагает образование фторидных соединений, обладающих различными физико-химическими свойствами, что позволяет провести количественное разделение компонентов. Соединения кремния и титана являются летучими и подвергаются сублимации, отделяясь от основной массы. Избирательное выщелачивание водой профторированного продукта после удаления кремния будет эффективно при последовательном отделении растворимых фторометаллатов аммония от более устойчивых и менее растворимых соединений [176].

Для изучения взаимодействия гидрофторида аммония с техногенным сырьем получены термограммы фторирования монооксидов SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO, TiO₂ и трехкальциевого алюмината Ca₃Al₂O₆·6H₂O в динамических условиях нагрева на термоанализаторе Термоскан-2. Комплексные фториды аммония образуются при достаточно низких для спекательных технологий температурах до 200–250 °С. При этом при обычных условиях для кремнезема возможно образование одновременно двух комплексных фторосиликатов с суммарной реакцией (3.4) [177, 178]:



Рассчитанная величина энергии Гиббса этой реакции (3.4) составляет –36 кДж/моль, которая при повышении температуры на более 200 °С снижается до –354,5 кДж/моль [178]. По

данным Лапташ Н.М. [87] $\Delta_r G^0$ образования $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ из смеси кварца и NH_4HF_2 составляет -65 кДж/моль, что свидетельствует о ее более высокой вероятности. Однако, как показывает эксперимент, в продуктах растертой реакционной смеси присутствуют оба комплекса, а после выдержки при температуре около 200 °С обнаруживается только $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, в том числе и вследствие разложения $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$.

3.2.1 Фторирование гематита в составе низкокремнистого красного шлама (НКШ)

В соответствии с составом фторирование низкокремнистого красного шлама (НКШ) было проанализировано в сопоставлении с фторированием гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Поскольку содержание гематита, наиболее устойчивой модификации оксида железа, в НКШ составляет более 40 % [179]. Термограмма чистого НКШ, как известно из литературных данных, имеет слабый эффект около $280\text{--}285$ °С из-за удаления воды с потерей массы ~ 5 % и экзоэффект при $480\text{--}490$ °С вследствие перехода аморфного оксида в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [180]. На рис. 21 приведены термограммы реакционной смеси НКШ/ NH_4HF_2 при варьировании массового соотношения реагентов. Рентгенограммы и ИК-спектры продуктов изотермических обжигов смесей (сырье: $\text{NH}_4\text{HF}_2=1:2$) при выбранных температурах приведены на рисунках 21–24. Из Fe_2O_3 получены продукты при соответствующих температурах обжига: *продукт 1* – 80 °С, *продукт 2* – 330 °С, *продукт 3* – 500 °С; из НКШ: *продукт 4* – исходная смесь с NH_4HF_2 ; *продукт 5* – 500 °С.

Термические эффекты на термограммах можно разделить на три группы. В первой группе наблюдается наложение эндо- и экзоэффектов при $40\text{--}180$ °С, характеризующих процессы плавления и дегидратации реагента. В этой области температур вследствие разложения реагента с выделением аммиака и воды в системе $\text{NH}_4\text{HF}_2\text{--NH}_4\text{F}$ образуется низкоплавкая эвтектика ($T_{\text{пл}}=109$ °С) [61]. Из $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ происходит образование комплексного фтороферрата $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, а в составе НКШ – смесь комплексов $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ и простых фторидов NaF и CaF_2 . Процесс образования $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ и других комплексов на термограмме фторирования НКШ сопровождается широким эндоэффектом от 105 °С до 185 °С (рис. 21б), что может быть обусловлено замедленной диффузией ионов реагента внутрь через образовавшиеся на поверхности частиц в первую очередь фториды, например кальция и магния.

Вторая группа достаточно глубоких эндоэффектов в интервале температур от 200 °С до 370 °С на термограммах НКШ обусловлена процессами кипения (231 °С) и полного разложения NH_4HF_2 до газообразных NH_3 и HF , а также разложения гексафторидных комплексов. Эндоэффект плавления реагента на термограмме фторирования Fe_2O_3 (рис. 21а) отсутствует по причине близкого к стехиометрическому количеству NH_4HF_2 .

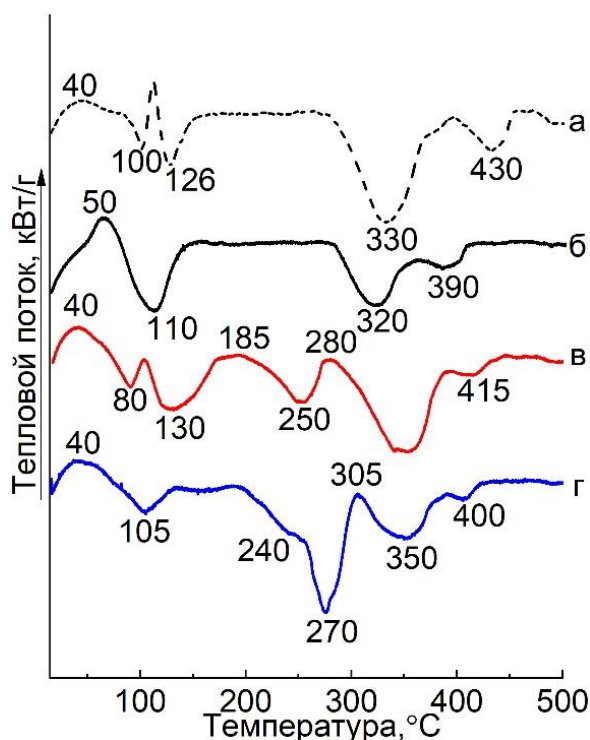


Рисунок 21 – Термограммы смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{NH}_4\text{HF}_2 = 1:2$ – а и смесей НКШ: NH_4HF_2 при массовом соотношении: б – 1:1, в – 1:2, г – 1:3

С глубоким минимумом около $330\text{ }^\circ\text{C}$ идет разложение индивидуального комплекса $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ до тетрафтороферрата аммония NH_4FeF_4 по реакции (3.5) [181]:



Термо-эффекты выше $400\text{ }^\circ\text{C}$ отвечают за разложение тетрафторидных комплексных соединений до простых фторидов, и далее фторидов – до оксидов. Чистый комплекс NH_4FeF_4 при $430\text{ }^\circ\text{C}$ по реакции (3.6) превращается в FeF_3 , который уже при непродолжительном нагревании на воздухе без существенного увеличения температуры переходит снова в гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Экспериментальная убыль массы фторирования Fe_2O_3 до $500\text{ }^\circ\text{C}$ составила $12,0\%$, что коррелирует с теоретической $11,25\%$ по реакции 5 (табл. 7).



Аналогично превращениям комплексных фторидов железа ступенчато идут реакции разложения комплексных фторидов других компонентов НКШ. При этом температура разложения тетрафторидного комплекс NH_4FeF_4 в многокомпонентной системе – НКШ снижается до $\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ по сравнению с монокомпонентом ($\sim 430\text{ }^\circ\text{C}$). При этом образование $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ из гематита начинается уже при температуре около $100\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 22а). Сложный исходный минералогический состав отходов, присутствие большого количества рефлексов самого реагента NH_4HF_2 , а также изоструктурность образующихся комплексных соединений существенно затрудняют интерпретацию. Сама рентгенограмма смеси низкотемпературного

обжига НКШ оказалась мало информативной (не приведена). Химически более активные по сравнению с Fe_2O_3 [182] соединения, такие как трехкальцевый алюминат и алюмосиликат натрия (соответственно оксиды – Al_2O_3 , CaO , Na_2O , SiO_2) фторируются легко, но могут замедлять развитие реакций NH_4HF_2 с гематитом в НКШ. Образование фазы флюорита CaF_2 в составе шлама уже при растирании фиксируется на рентгенограмме смеси при комнатной температуре (рис. 22). Присутствие CaF_2 замедляет разложение промежуточного продукта пирогидролиза – оксифторида железа FeOF , который обнаруживается в продукте обжига НКШ при 500°C одновременно с Fe_2O_3 . Следует отметить, что при удалении кремния фторированием переходящие в газовую фазу возгоны фторидов, а также аммиак и вода вследствие их хорошей растворимости легко конденсируются в водном растворе.

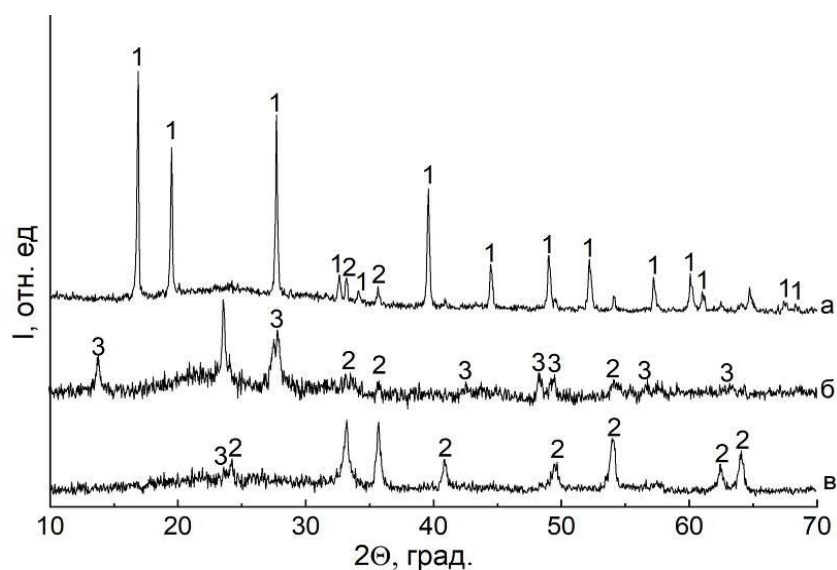


Рисунок 22 – РФА продуктов обжига смеси Fe_2O_3 с NH_4HF_2 (1:2) при температурах, $^\circ\text{C}$: а – 80°C , б – 330°C , в – 500°C ; фазы: 1 – $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$; 2 – Fe_2O_3 ; 3 – NH_4FeF_4

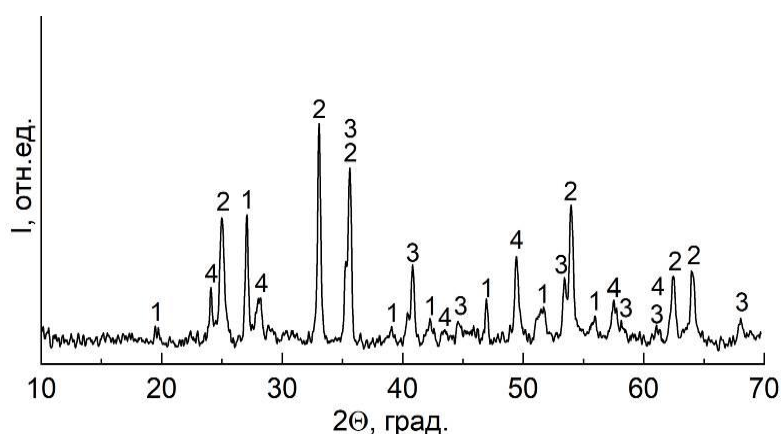


Рисунок 23 – РФА продукта обжига смеси НКШ с NH_4HF_2 (1:2) при 500°C , идентифицированные фазы: 1 – AlF_3 ; 2 – Fe_2O_3 ; 3 – FeOF ; 4 – CaF_2

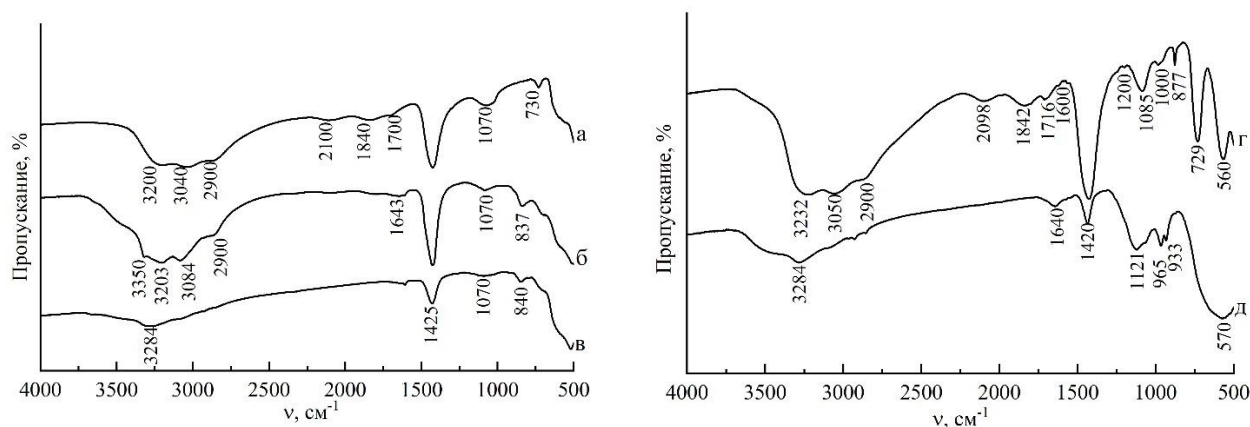
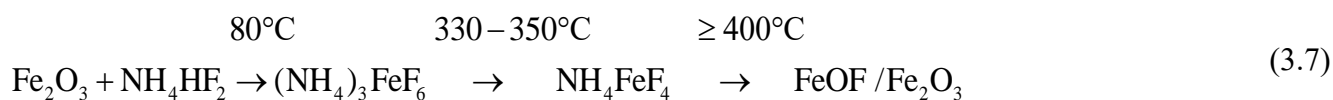


Рисунок 24 – ИК-спектры продуктов отжига смесей: $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{NH}_4\text{HF}_2$ (1:2) при температурах, °С: *а* – 80, *б* – 330, *в* – 500; НКШ: NH_4HF_2 (1:2), °С: *г* – 25, *д* – 500

На всех ИК-спектрах (рис. 24) валентные колебания иона аммония присутствуют характерной широкой расщепленной полосой в области $2900\text{--}3350\text{ см}^{-1}$, а деформационные колебания связей – интенсивной узкой полосой около $1420\text{--}1430\text{ см}^{-1}$. В спектрах смеси реагента с НКШ при 25 °С и продукта обжига Fe_2O_3 при 80 °С (рис. 24 а) часть мод из набора $1840, 1700$ и 730 см^{-1} можно отнести к колебаниям NH_4F , а при 2100 см^{-1} – к NH_4HF_2 [183]. Полосы при $3300, 1420, 730$ и 560 см^{-1} иона NH_4^+ соответствуют присутствию его в структурах комплексных соединений $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ и др. Диффузный характер полос колебаний NH_4^+ после обжига при 500 °С (рис. 24 в, д) свидетельствует о присутствии адсорбированных газообразных продуктов разложения. Слабой полосой при $1600\text{--}1643\text{ см}^{-1}$ проявляются деформационные колебания сорбированной воды. Интенсивные полосы около $500\text{--}560\text{ см}^{-1}$ характерны для вибрационных колебаний связей $\text{M}\text{--}\text{O}$ или $\text{Fe}\text{--}\text{O}$ и $\text{O}\text{--}\text{Fe}\text{--}\text{O}$ [183].

Валентные и деформационные колебания ионов AlO_2^- или SiO_3^{2-} проявляются среднеинтенсивной полосой в интервале $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ в исходных соединениях шлама (рис. 24 г), что подтверждает их координацию в не взаимодействовавших еще комплексных алюмосиликатах. После обжига появляются узкие полосы поглощения в области от 1000 до 800 см^{-1} деформационных колебаний связей $\text{M}\text{--}\text{F}$ фторидов металлов ($\text{Ca}\text{--}\text{F}$, $\text{Na}\text{--}\text{F}$) из НКШ и связей $\text{Fe}\text{--}\text{F}$ в комплексах. В спектре на рис. 24 д колебания связей $\text{M}\text{--}\text{F}$ нелетучих фторидов (AlF_3 , CaF_2) накладываются на моды FeOF в области $1000\text{--}930\text{ см}^{-1}$. Отсутствие полос при $3300, 1420$ и 730 см^{-1} свидетельствует об удалении $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_6$ выше 500 °С . Таким образом, данные РФА дополняя результаты ДТА и ИК-спектроскопии, позволяют предложить последовательность и температуры превращений гематита в составе НКШ в присутствии NH_4HF_2 при нагревании [184]:



3.2.2 Фторирование оксидов алюминия и кальция в составе техногенных отходов

В высококремнистых красных шлаках суммарное содержание гидратированных алюминатов и алюмосиликатов достигает 60%. Фторирование простых оксидов щелочных и щелочноземельных металлов возможно с образованием как простых, так и кислых фторидов. В системе $\text{CaO-NH}_4\text{HF}_2$ взаимодействие наблюдается уже при стандартных условиях, а существование кислых фторидов кальция не установлено [165]. Температура обезвоживания индивидуального ТКГА составляет 350 °С, а разложение до $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ происходит интервале 470–500 °С [179]. Введение в шихту при спекании монацита с Na_2CO_3 фторсодержащих соединений – плавикового шпата или кремнефторида натрия обеспечило полное разложение при температуре около 800–825 °С [185]. Это позволило предположить, что присутствие фторидов кальция и натрия будет способствовать разложению техногенных отходов в процессе фторирования даже при их не очень большом содержании, например в составе низкокремнистого красного шлама.

Результаты фторирования в динамическом режиме оксидов CaO , Al_2O_3 , трехкальциевого гидроалюмината $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ТКГА) и НКШ (для сравнения термограмма приведена повторно) представлены термограммами на рис. 25 [186]. Массовое соотношение сырьё/реагент = 1:2 несколько ниже стехиометрии, что позволит выявить наиболее активные компоненты сырья. Образование комплексного гексафтороалюмината аммония $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ при взаимодействии Al_2O_3 как монофазы, так и в составе ТКГА с NH_4HF_2 термодинамически вероятно с ΔG^0_{298} равными –340,4 и –106,5 кДж. Рентгенограммы и ИК-спектры промежуточных продуктов изотермического фторирования оксидов и НКШ при реперных температурах приведены на рис. 26 и рис. 27.

Термические эффекты до ~200 °С на термограмме фторирования ТКГА (рис. 25б) по положению и интенсивности согласуются с эффектами фторирования чистого CaO (рис. 25а). Образование CaF_2 при комнатной температуре сопровождается выделением большого количества тепла и обводнением реакционной смеси при растирании, что приводит к снижению температуры первого экзоэффекта до 30–45 °С. При этом в жидкой фазе при удалении аммиака предположено образование $\text{CaF}_2\cdot n\text{HF}$.

Температура плавления NH_4HF_2 и дегидратации реакционной смеси в присутствии соединений кальция также снижается до 102–125 °С. Неполное фторирование оксидов кальция авторы [187] связывают с крупностью сырья и диффузионными затруднениями при проникновении реагента через образующийся на поверхности твердых частиц оксидов слой фторидов.

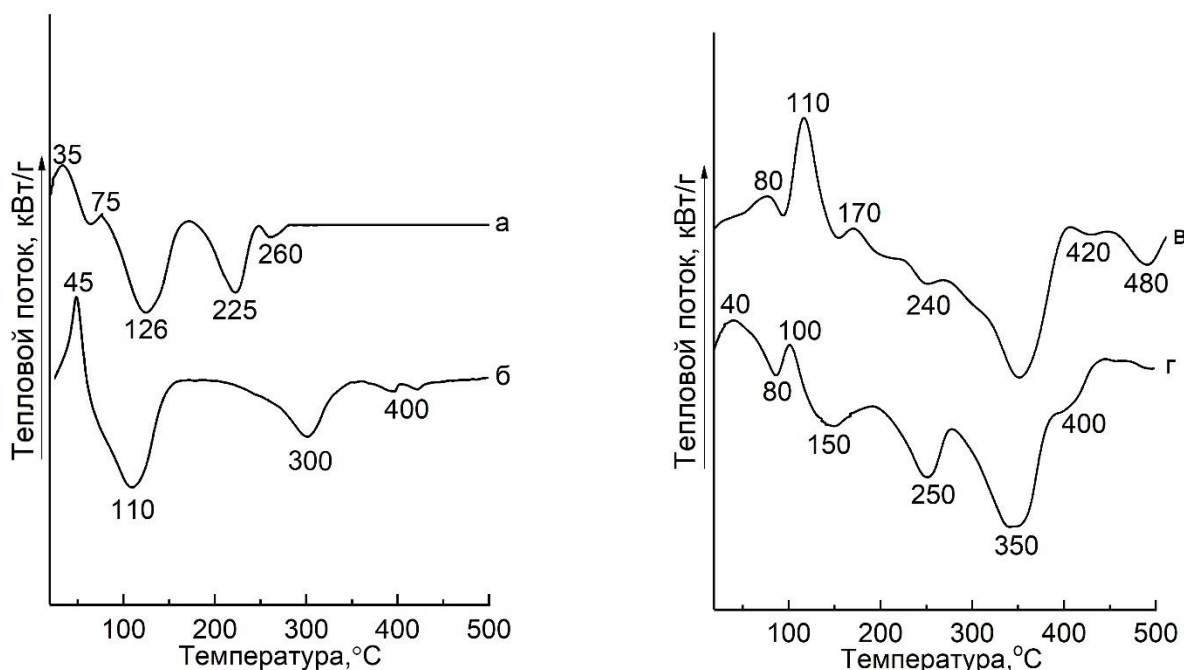


Рисунок 25 – Термограммы смесей сырья: $\text{NH}_4\text{HF}_2 = 1:2$, где сырье: а – CaO , б – $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в – Al_2O_3 и г – НКШ

При этом в продуктах изотермического обжига при $140\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$ фторидных смесей еще обнаруживаются одновременно фторид и гидрофторид аммония вследствие обратимой реакции разложения фторида аммония по уравнению 3.8:



Появление $10\text{--}30\%$ NH_4F приводит к снижению температуры плавления NH_4HF_2 до $107\text{--}116\text{ }^\circ\text{C}$ [188]. И наоборот, введение около 20% NH_4HF_2 снижает с $157\text{ }^\circ\text{C}$ более чем на $50\text{ }^\circ\text{C}$ температуру плавления NH_4F . По данным [189] точка плавления эвтектической смеси $\text{NH}_4\text{HF}_2\text{--NH}_4\text{F}$ находится в этом же интервале и составляет $109\text{ }^\circ\text{C}$. Полное разложение NH_4HF_2 до газообразных NH_3 и HF сопровождается эндоэффектом при $220\text{--}260\text{ }^\circ\text{C}$.

Термограммы реакционных смесей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--NH}_4\text{HF}_2$ и НКШ– NH_4HF_2 имеют схожие эффекты дегидратации и синтеза, комплексных фторометаллатов аммония. Образование $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ при $200\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ с большим эндоэффектом разлагается до NH_4AlF_4 , что подтверждается РФА продуктов изотермического обжига реакционных смесей (рис. 26). Более широкий и глубокий эндоэффект около $320\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$ связан с полным разложением комплексных соединений аммония до простых фторидов. При $\sim 330\text{ }^\circ\text{C}$ в системах НКШ – NH_4HF_2 и ТКГА – NH_4HF_2 обнаружены уже простые фториды CaF_2 и AlF_3 . Слабые эффекты на термограмме фторирования ТКГА при $400\text{ }^\circ\text{C}$ связаны с образованием двойной соли CaAlF_5 . Кристаллизация фазы $\alpha\text{-CaAlF}_5$ при $350\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ установлена при анализе фазовой диаграммы системы $\text{AlF}_3\text{--CaF}_2$ [190]. При дальнейшем повышении температуры ($480\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$) начинается процесс

частичного термогидролиза AlF_3 до Al_2O_3 . В системе НКШ – NH_4HF_2 при $400\text{ }^\circ\text{C}$ образование двойного фторида $\alpha\text{-CaAlF}_5$ не было зафиксировано. По-видимому, присутствующие в НКШ соединения натрия ограничивают его синтез, способствуя кристаллизации более сложных составов, например, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ или криолита Na_3AlF_6 [191, 192]. В продукте фторирования НКШ при $400\text{ }^\circ\text{C}$ присутствуют FeF_3 и FeOF (рис. 26д), которые образуются при термическом разложении фтороаммонийных комплексов железа.

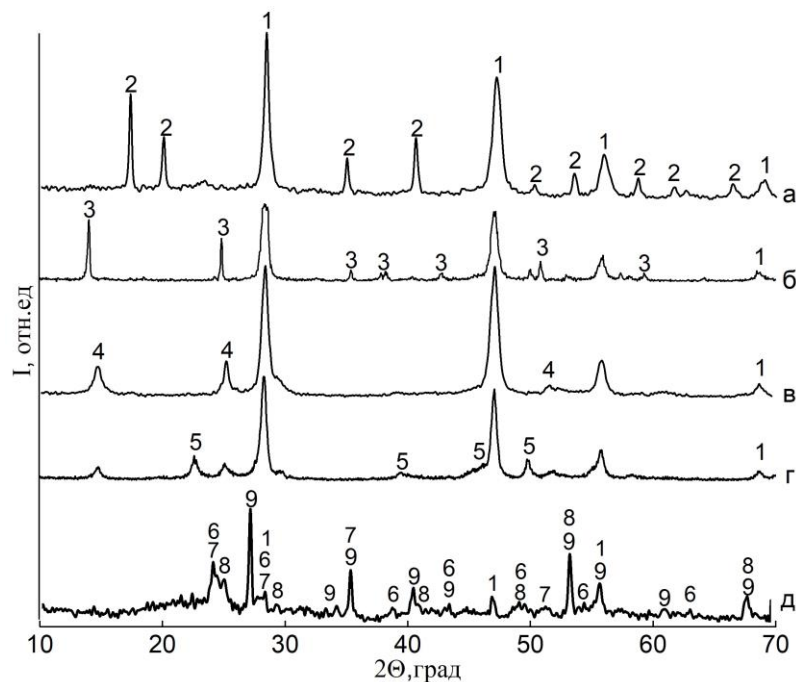


Рисунок 26 – Рентгенограммы продуктов фторирования при выбранных температурах для ТКГА, $^\circ\text{C}$: а – 160, б – 250, в – 330, г – 400 и д – для КШ при 400; фазы: 1 – CaF_2 , 2 – $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, 3 – NH_4AlF_4 , 4 – $\gamma\text{-AlF}_3$, 5 – CaAlF_5 , 6 – FeF_3 , 7 – AlF_3 , 8 – NaCaAlF_6 , 9 – FeOF

ИК-спектры продуктов термического фторирования НКШ и ТКГА имеют в области $3500\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ характерные широкие полосы валентных колебаний воды и иона аммония (рис. 27). Более сложный профиль с расщеплением ($3200, 3100, 2900\text{ см}^{-1}$) и со смещением максимумов (в составе аммиака $\nu_3(\text{NH}_3)$ $3341, 3280, 3230\text{ см}^{-1}$) полосы валентных колебаний группы NH_4^+ показывают координацию в комплексных соединениях продуктов фторирования при 160 и $250\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 27 а, б). Деформационные колебания группы NH_4^+ проявляются узкой сильно интенсивной полосой при 1430 см^{-1} в спектрах рис. 27 (а) и (б) и менее интенсивной в двух других (в) и (г). Слабые полосы при $\sim 3300\text{ см}^{-1}$ и 1630 см^{-1} отвечают соответственно валентным и деформационным колебаниям воды. Их диффузный характер в спектрах продуктов обжига при 330 и $500\text{ }^\circ\text{C}$ свидетельствует о наличии водородных связей, характерных для газообразных H_2O и NH_3 , адсорбированных на высокоразвитой поверхности фторидов, часто обладающих высокой гигроскопичностью. Часть мод $1830, 1700$ и 710 см^{-1} в продуктах низкотемпературных обжигов можно отнести к колебаниям NH_4F [193-195].

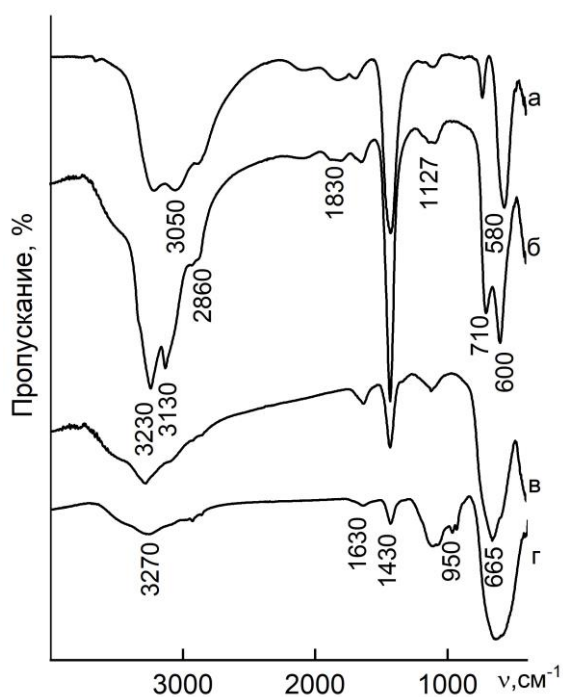
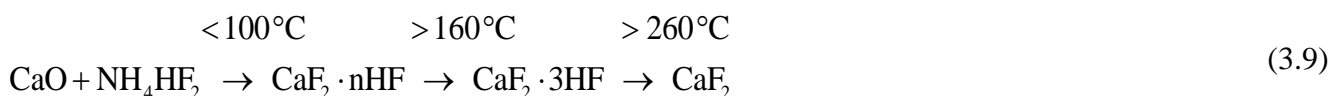
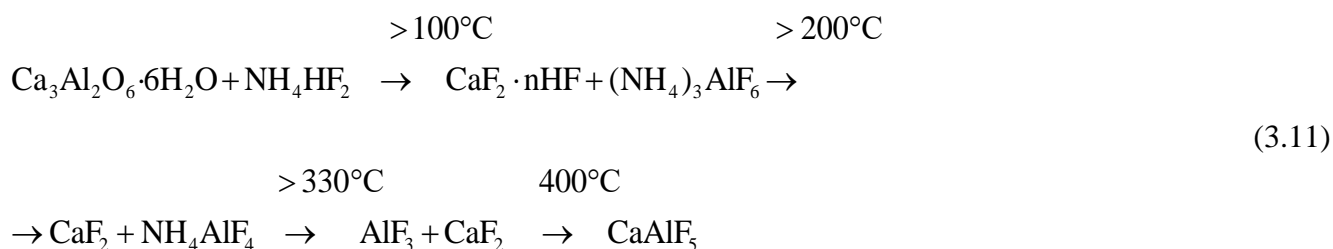
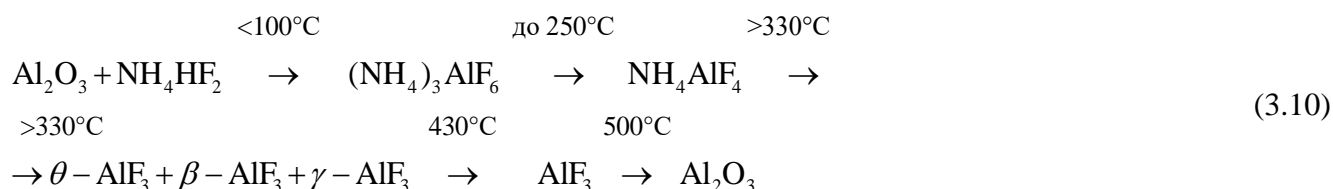


Рисунок 27 – ИК-спектры продуктов фторирования ТКГА при температурах, °С: а – 160, б – 250, в – 330 и НКШ при 500 – г

Слабые полосы 1127 см^{-1} и 950 см^{-1} отвечают за колебания связей М–F в соответствующих комплексных соединениях ($[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{AlF}_4]^-$ или $\alpha\text{-CaAlF}_5$) и в простых фторидах (AlF_3 , CaF_2), также в оксифториде FeOF из НКШ. Интенсивная полоса при $580\text{--}600\text{ см}^{-1}$ и более слабая при 710 см^{-1} характерны для валентных колебаний неэквивалентных связей –Al–F в октаэдрической координации иона $[\text{AlF}_6]^{3-}$ (рис. 24а), а сближение этих полос ($\sim 600\text{ см}^{-1}$ и 710 см^{-1}) с повышением интенсивности – для тетраэдрического иона $[\text{AlF}_4]^-$ (рис. 27 б). Объединенная мода $650\text{--}665\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах продуктов обжига при 330 и 500 °С свидетельствует о присутствии разных типов связей М–F во фторидах металлов (рис. 27 в, г). Валентным колебаниям Ca–F безводного фторида отвечает полоса в более высокочастотной области при 423 см^{-1} . Полученные спектроскопические данные свидетельствуют о полном фторировании веществ и сырья с ростом температуры от 160 до 500 °С.

На основе полученных результатов уточнен состав продуктов и предложена последовательность фазовых превращений при нагревании в присутствии NH_4HF_2 для оксидов алюминия, кальция и ТКГА, входящих в состав техногенных отходов:

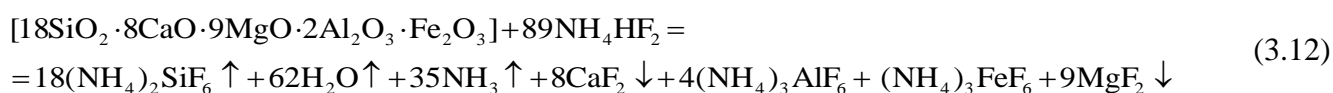




Необходимо отметить, что нелетучие фториды из профторированного НКШ подлежат дальнейшему постадийному разделению. В частности, NaF и KF являются хорошо растворимыми при комнатной температуре, а фториды железа и магния могут переходить в растворы кислот при кипячении. Нерастворимый остаток, состоящий из фторидов алюминия и кальция, может быть компонентом криолитовых солей для электролитического получения первичного алюминия. Пиролиз фторидов железа [196] в присутствии водяного пара является способом получения ультрадисперсного гематита Fe₂O₃, который находит применение в порошковой металлургии, а также в лакокрасочной промышленности для создания особо ценных художественных красок (пигмент охра) [197].

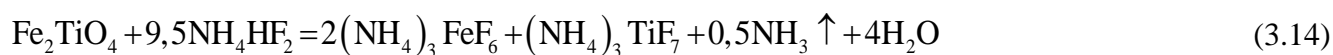
3.2.3 Фторирование высококремнистых техногенных отходов (ХММС и ВКШ)

Оксиды кальция и магния являются одними из основных компонентов ХММС и высококремнистого красного шлама (ВКШ) (табл. 3). Высоким остается содержание также оксида алюминия – до 10 % в ХММС и до 25 % в ВКШ, при этом увеличивается количество щелочных компонентов до 10 % Na₂O в ВКШ и до 15 % MgO в ХММС. Таким образом, высока вероятность снижения температурных эффектов фторирования такого техногенного сырья. Для расчета количества реагента, необходимого для полного фторирования ХММС, на основе химического анализа предложена брутто-формула ХММС, выраженная через оксиды, и записано уравнение реакции (3.12) взаимодействия с NH₄HF₂ в следующем виде:

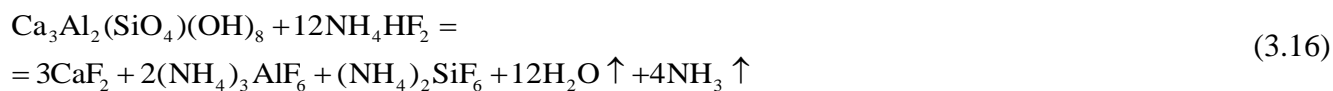
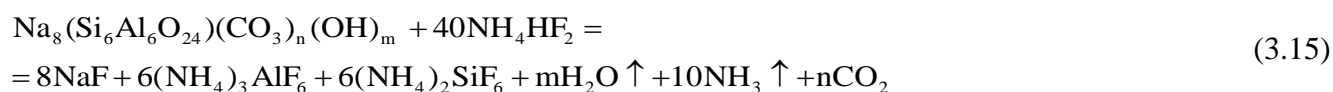


Титаномагнетит и ильменит, входящие в небольшом количестве в ХММС, фторируются в соответствии с уравнениями (3.13, 3.14) [198, 199]:





Основу ВКШ составляют $\text{Na}_8(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})(\text{CO}_3)_n(\text{OH})_m$ и $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$, которые будут фторироваться в соответствии с реакциями (3.15, 3.16):



Для основного минерала ХММС – пироксена отрицательная величина $\Delta G^\circ_{298} = -244,3$ кДж свидетельствует о возможности протекания реакции в стандартных условиях без притока энергии извне в соответствии с уравнением (3.17):



Для фторирования ХММС было взято стехиометрическое соотношение сырья: реагент. Стоит отметить, что на рентгенограмме реакционной смеси (рис. 28) одновременно с исходными минералами ХММС и реагентом обнаружена только двойная соль кремния $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_6\text{F}$ [200], разложение которой происходит при последующем нагревании.

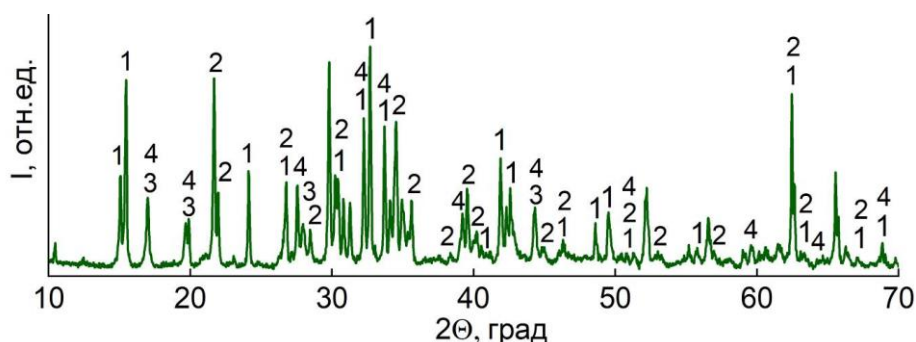


Рисунок 28 – РФА исходной смеси ХММС : NH_4HF_2 (1:3) (отмечены рефлекссы только основных фторидных фаз и реагента, фазы исходных минералов не проставлены): 1 – NH_4HF_2 , 2 – $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_6\text{F}$, 3 – $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, 4 – $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$

Термограммы фторирования кремнезема SiO_2 и ХММС при стехиометрическом для полного протекания реакций соотношении (сырье: $\text{NH}_4\text{HF}_2 = 1:3$) приведены на рис. 29. 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 $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_6\text{F}$, $(\text{NH}_4)_2\text{AlF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{FeF}_6$. 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 $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_6\text{F}$. На термограмме ХММС низкотемпературный эффект отсутствует, и появляется глубокий суммарный эндоэффект

разложения гексафторметаллатов аммония от 220 до 280–290 °С. Обнаружено, что сублимация $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ при фторировании многокомпонентной системы – ХММС начинается уже около 300 °С с минимумом при 340 °С, что примерно на 20 °С ниже, чем при фторировании в тех же условиях чистого SiO_2 с началом возгонки 320 °С и минимумом при 360 °С.

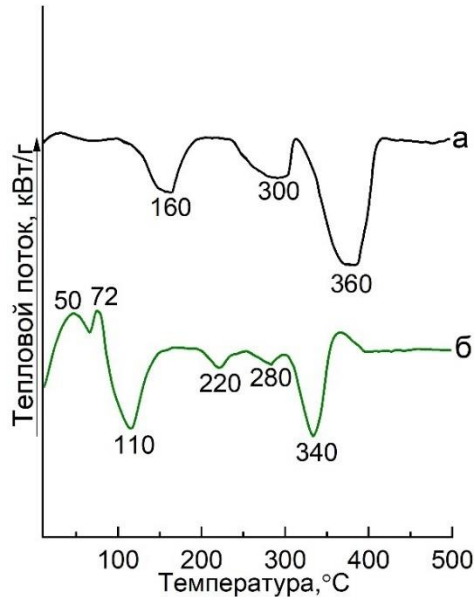


Рисунок 29 – Термограммы смеси сырье : $\text{NH}_4\text{HF}_2 = 1:3$, сырье: а – $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, б – ХММС

На рентгенограмме (рис. 30) остатка, полученного фторированием ХММС при соотношении сырье : $\text{NH}_4\text{HF}_2 = 1:3$ при температуре 500 °С в течение 2 ч не обнаружены исходные фазы техногенного сырья. Полноту удаления кремния и протекания реакций образования фторидов с отсутствием оксидов подтверждают результаты энергодисперсионного (EDX) анализа (таблица 8) с поверхности СЭМ-изображения профторированного остатка (рис. 31). Таким образом, при стехиометрическом соотношении смеси сырье : реагент (1:3) можно полностью удалить кремний в виде летучего комплексного фторосиликата аммония из ХММС.

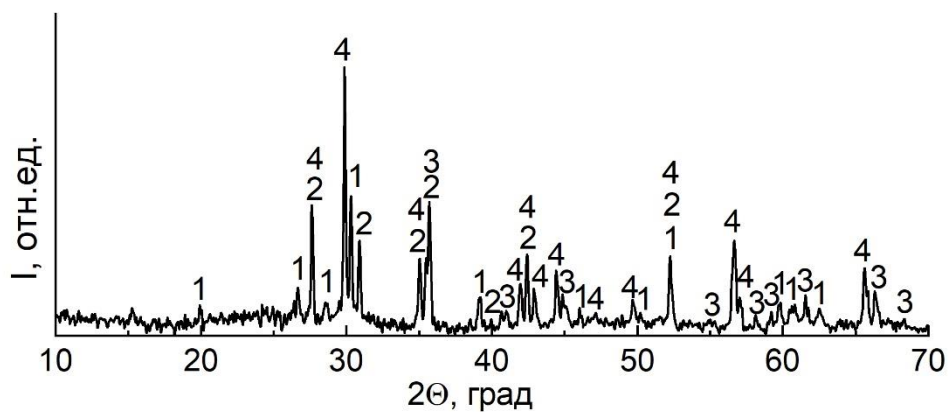


Рисунок 30 – РФА остатка от фторирования ХММС, соотношение 1:3, 500 °С; идентифицированные фазы: 1– AlF_3 , 2– MgF_2 , 3– FeOF , 4 – CaF_2 .

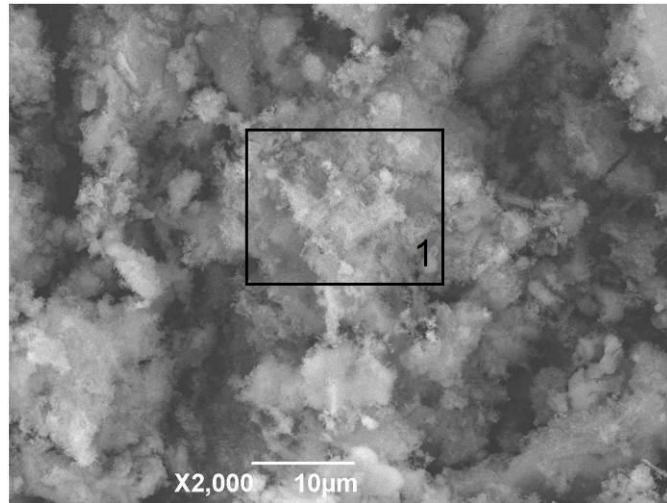
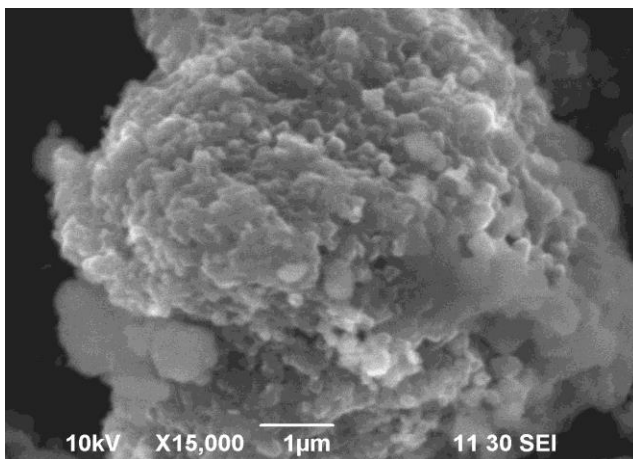


Рисунок 31 – СЭМ-изображение остатка от ХММС, сырье : $\text{NH}_4\text{HF}_2 = 1:3$, 500 °С

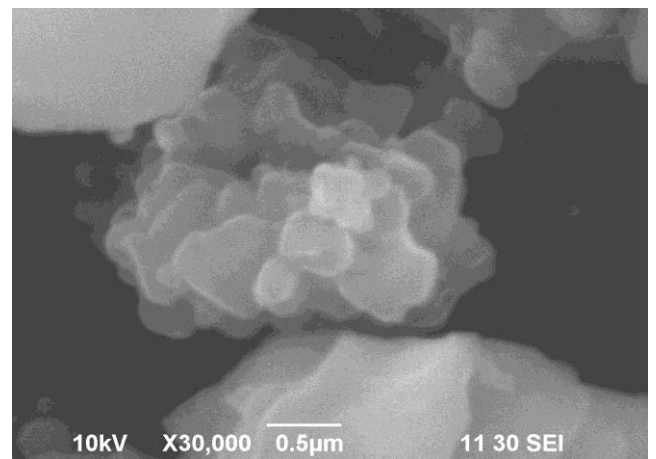
Таблица 8 – EDX-анализ остатка от ХММС, сырье : $\text{NH}_4\text{HF}_2 = 1:3$, 500 °С, масс. %

Элемент	F	Mg	Al	Ca	Fe
Содержание, масс. %	36,2	13,3	8,9	32,9	12,0

При фторировании ХММС в статических условиях в реакторе осаждение продукта возгонки $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ организовано в отдельной охлаждаемой зоне реактора с последующей его выгрузкой. СЭМ-изображение на рис. 32 показывает, что $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ осаждается в виде кристаллических агрегатов пирамидальной формы, состоящих из микроразмерных пластин размером менее 0,5 мкм. По данным спектрального анализа методом масс-спектропии с ИСП $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ имеет высокую химическую чистоту, а содержание примесей (Al, Fe, Mg и др.) составляет менее 10^{-3} – 10^{-5} масс. %. Повторная сублимационная очистка позволит снизить содержание примесей до менее 10^{-6} – 10^{-8} масс. %.



а



б

Рисунок 32 – СЭМ-изображение возгона $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ из ХММС, $\times 15000$ (а) и $\times 30000$ (б)

При фторировании многокомпонентного сырья по сравнению с индивидуальными компонентами наблюдается снижение температурных эффектов на термограммах фторирования, что может быть связано с взаимным автокаталитическим воздействием протекающих химических реакций. Подобное было отмечено при фторировании кремний-железоникелевого концентрата [201]. Учитывая, что большинство фторометаллатов аммония образуется при температурах до 180 °С, то для достижения максимального удаления кислорода из оксидных фаз было предложено проводить двухкратное спекание реакционной смеси при температурах до 200 °С. В связи с этим прибегают к различным вариантам низкотемпературного спекания с выдержкой реакционной смеси сначала при температурах синтеза комплексных соединений, а затем при температуре возгонки летучих продуктов, в частности ГФСА. Так спекание и последующий обжиг при температурах 360–380 °С для НКШ и 300–330 °С для высококремнистого сырья ХММС может быть перспективно с точки зрения сокращения затрат на нагрев. Кроме того, полученные при спекании комплексные соединения могут быть подвергнуты выщелачиванию водой, разбавленными растворами кислот либо раствором NH_4HF_2 для селективного отделения от малорастворимых фторидов (Ca, Mg и др.).

Поскольку плавление реагента при 126 °С дополнительно повышает скорость реакций фторирования, а кипение при 238 °С сопровождается активным разложением реагента с выделением NH_3 и HF [176], то для предотвращения его выкипания следует проводить выдержку при более низких температурах – не более 130–200 °С, либо добавлять реагент постепенно. Также для повышения эффективности взаимодействия нагрев образца целесообразно осуществлять медленно, что позволит начинать процесс фторирования при более низких температурах и также снизить энергозатраты, повысив эффективность очистки ГФСА от труднолетучих примесей. В результате анализа полученных результатов предложены следующие интервалы температур для спекания реагента с ХММС в реакторе:

150–200 °С – для образования комплексных фторометаллатов аммония;

300–350 °С – для обескремнивания и улавливания сублимата в водный раствор.

При организации вывода отходящих газов, которые улавливаются водой, был получен раствор фторосиликата аммония. В то же время, при неполном выводе газообразных продуктов ГФСА конденсируется на стенках холодной зоны реактора и может быть выгружен после полного охлаждения реактора для последующей переработки.

3.3 Гидрохимический процесс

Несмотря на то, что именно спекание с гидрофторидом аммония часто рассматривается для удаления кремния из сырья, значительное количество оксидов металлов, входящих в состав техногенных отходов, взаимодействует с водным раствором NH_4HF_2 . Преимуществом гидрохимического процесса является возможность регенерации фторида аммония и улавливания паров аммиака при фторировании для многократного использования реагентов, а также повторное применение оборотных растворов и отходящих газов. При гидрохимическом фторировании так же протекают реакции образования простых фторидов и фторометаллатов аммония, обладающих разной растворимостью в водных растворах (таблица 9). Таким образом, избирательное растворение кремния с его отделением от других компонентов сырья может происходить благодаря более высокой растворимости комплекса $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в воде, повышающейся с 217,8 г/л при 26,7 °С до 369,3 г/л при 68,3 °С. При этом температуру процесса выщелачивания можно варьировать вплоть до температуры кипения насыщенного раствора гидрофторида аммония, которая составляет 108 °С [175, 177, 178].

Таблица 9 – Растворимость фторидных соединений в воде [202, 203]

Соединение	T, °С	Растворимость, г/л
$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	20	186,0
$(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$	20	4,3
$(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$	20	200
$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$	20	10,4
MgF_2	18	0,076
CaF_2	18	0,016
AlF_3	20	5,59
FeF_3	25	0,91

Высокая растворимость фторотитаната $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ может быть использована при выщелачивании титана из продуктов, не имеющих в составе соединения кремния. Термогидролиз фтороферрата аммония до оксида в парах воды идет при температуре выше 400 °С ($\Delta G_{400}^0 = -147,3$ кДж) по реакции 3.18:



Предварительные эксперименты (см. схему на рис. 19) по гидрофторированию шламов, прошедших гидromеталлургическую обработку в технологических процессах (НКШ, ВКШ), показали, что одновременно с кремнием в раствор переходят в значительных количествах

растворимые и малорастворимых примеси железа, алюминия и кальция. Их присутствие существенно затруднит последующие стадии получения аморфного кремнезема. Поэтому изучение процесса гидрофторидного извлечения кремнезема с получением более чистого по примесному составу кремнийсодержащего раствора вели для ХММС (таблица 10).

Таблица 10 – Состав раствора от выщелачивания отходов, 20 масс. % NH_4HF_2 , 90 °С, 2 ч

Сырье	Концентрация примесей, г/л				
	Fe	Al	Ca	Ti	Mg
НКШ	0,32-2,1	0,7	0,03	0,9	$\leq 0,001$
ВКШ	$\leq 0,004$	0,04	0,007	0,01	$\leq 0,001$
ХММС	0,006	0,003	0,001	$\leq 0,001$	0,002

Для определения эффективности удаления кремния ХММС варьировали концентрацию раствора NH_4HF_2 от 1 до 40 масс. %, температуру от 25 до ~100 °С и продолжительность от 30 мин до 6 ч, а также тип перемешивания – магнитное перемешивание и ультразвуковая обработка (УЗО). При этом предполагалось, что снижение концентрации реагента NH_4HF_2 в растворе, приводя к неполному вскрытию сырья, будет снижать степень извлечения, не только кремния, но и примесей, что в дальнейшем позволит повысить чистоту конечного продукта – кремнезема. Избыток NH_4HF_2 при выщелачивании, несомненно, приведет к увеличению расхода аммиака для последующей нейтрализации кремнефторидного раствора и осаждения кремнезема. УЗО является способом интенсификации процессов образования дефектов, микротрещин и эрозии поверхности твердых частиц и измельчения, что приводит к повышению вскрытия компонентов сырья при выщелачивании. При УЗО также как и при механическом перемешивании снижается сопротивление в диффузионных процессах массообмена в системе, которые могут определять скорость процесса в целом. Степень извлечения SiO_2 оценивали по его содержанию в отделенном от кремнефторидного раствора нерастворимом остатке.

На рис. 33 представлены кинетические кривые извлечения кремнезема раствором 10 масс. % NH_4HF_2 с Ж:Т = 100:1 при изменении температуры и режима перемешивания. Повышение температуры выщелачивания с 25 до 70 °С привело к практически двухкратному повышению степени извлечения кремнезема, в то время как увеличение продолжительности процесса от 1 до 4 ч – способствует увеличению выхода кремнезема лишь на 5–20 %. Отсутствие значимого эффекта при изменении вида перемешивания не привело к выбору определенного режима снятия диффузионных затруднений. Поэтому в дальнейшем было использовано только механическое перемешивание в магнитной мешалке.

Неполное фторирование ХММС раствором 10 масс. % NH_4HF_2 показывают и результаты РФА отделенных остатков, в которых наряду с продуктами фторирования – CaF_2 и $\text{NH}_4\text{MgAlF}_6$ в значительных количествах присутствуют исходные силикаты (рис. 34).

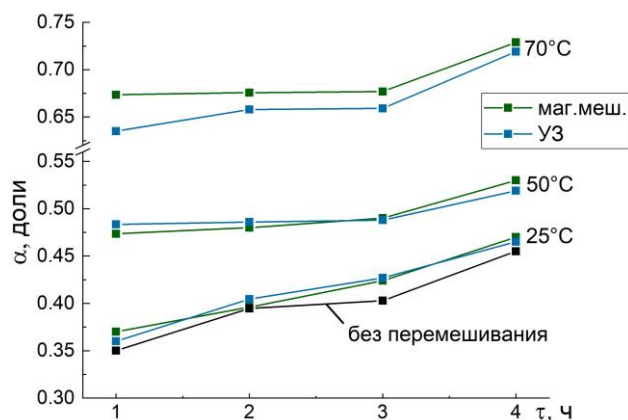


Рисунок 33 – Кинетические кривые извлечения SiO_2 (α , доли) из ХММС, 10 масс. % р-р NH_4HF_2

Увеличение концентрации раствора NH_4HF_2 до ≥ 20 –30 масс. % при температуре 90 °С и продолжительности 2–5 ч привело к более активному вскрытию минералов ХММС. Согласно результатам РФА как при 20, так и при 30 масс. %, полностью профторированный остаток представляет собой смесь простых фторидов кальция, алюминия, магния, фтороаммонийного комплекса железа и алюминия (рис. 35). EDX-анализ поверхности СЭМ-изображений, на которых видно, что остаток представляет собой смесь агломератов частиц неправильной формы (рис. 36 а, б) и октаэдрических частиц (рис. 36 в) $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, подтверждает отсутствие оксидных фаз (таблица 11). Незначительное количество кремния до 1 %, по-видимому, связано с не отмытым кремнийсодержащим раствором при фильтровании, которое может быть возвращено в процесс при промывке фторидного остатка.

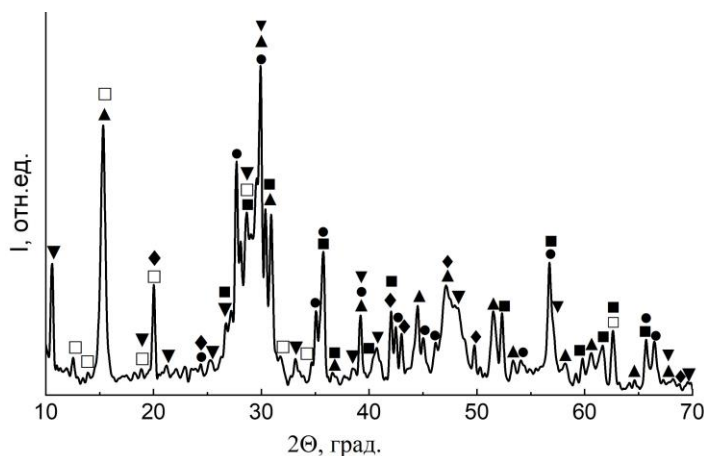


Рисунок 34 – РФА остатка после выщелачивания ХММС 10 масс.% р-ром NH_4HF_2 , фазы:
 ● – $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ диопсид; ■ – $(\text{Fe},\text{Mg})(\text{Fe},\text{Mg},\text{Ca})\text{Si}_2\text{O}_6$; ◆ – CaF_2 флюорит; ▲ – $\text{NH}_4\text{MgAlF}_6$;
 □ – $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10})(\text{H}_2\text{O})_3$ сколецит; ▼ – $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}(\text{H}_2\text{O})_{0,45}$

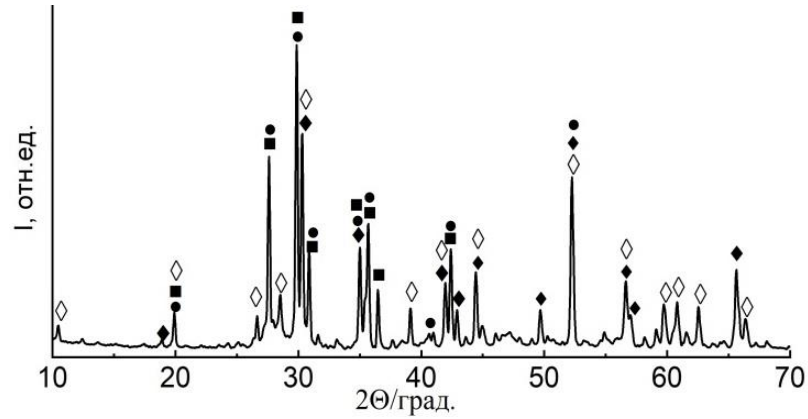


Рисунок 35 – РФА остатка ХММС, 30 масс. % NH_4HF_2 , фазы: \diamond – AlF_3 ; \blacklozenge – CaF_2 ; \bullet – MgF_2 ; \blacksquare – $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$

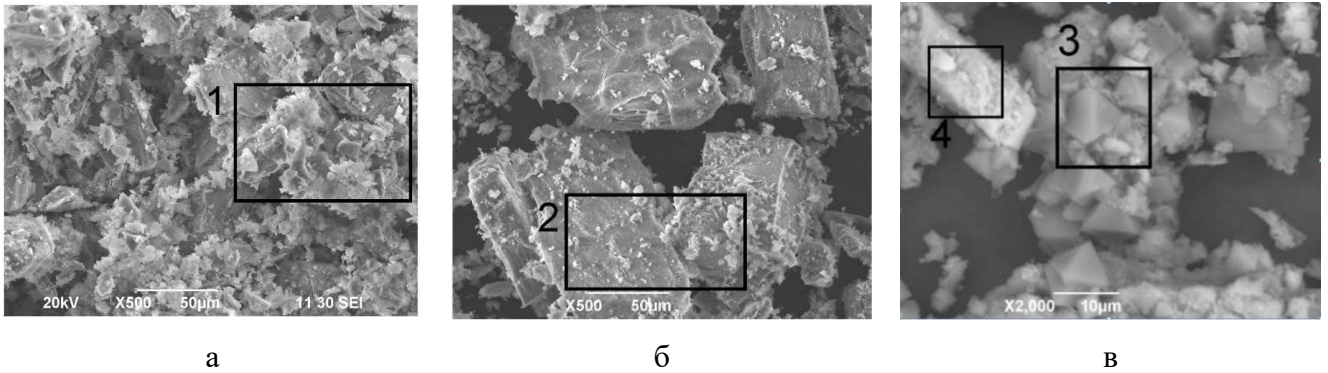


Рисунок 36 – СЭМ-изображение остатка ХММС поле удаления кремния, масс. % р-ра NH_4HF_2 : а – 10, б – 20, в – 30

Таблица 11 – EDX-анализ остатков ХММС после удаления кремния при 90°C в течение 2 ч по областям СЭМ-изображений на рис. 36

NH_4HF_2 , масс. %	Область	O	N	F	Mg	Al	Si	Ca	Fe
10	1	21,9	13,2	15,4	9,1	2,9	17,2	15,2	5,6
20	2	0	13,1	40,2	14,8	5,6	0,3	20,8	5,5
30	3	0	14,3	33,4	0,7	21,1	0,3	0,6	30,2
30	4	0	12,7	40,8	10,7	2,2	0,4	28,2	5,1

3.3.1 Кинетическое исследование выщелачивания SiO_2 из ХММС

Для гетерогенного процесса на границе раздела фаз – твердая фаза/жидкая фаза были получены результаты для математического описания экспериментальных кинетических кривых уравнениями формальной кинетики. Зависимость между временем пребывания частиц в реакционном пространстве и степенью превращения выражается однозначными уравнениями, которые необходимы для определения лимитирующей (самой медленной) стадии процесса выщелачивания. Лимитирующей стадией процесса в нашем случае может быть поверхностная

химическая реакция на границе раздела фаз; внешняя диффузия, через слой продукта (золы, пленки) на поверхности; прохождение и диффузия реагента внутрь к непрореагировавшему веществу; диффузия продукта через слой продукта; диффузия продукта через пленку, золу в раствор [204]. Химическая реакция может протекать внутри частицы и на её поверхности, сопровождаться адсорбцией и катализом. Диффузия также может протекать через поры или сквозь твердую инертную оболочку, а также сопровождаться рядом параллельных процессов.

Получаемые кинетические данные необходимы для расчета параметров промышленных аппаратов, в которых проводятся гетерогенные процессы в системе «газ/жидкость – твердое». Поскольку реальные химические реакции осложнены множеством побочных процессов, то наблюдается некоторый разброс экспериментальных точек (рис. 37) от применяемых аппроксимирующих зависимостей, связывающих степень превращения вещества от времени и условий (температуры, концентрации реагентов и др.). Для выбора кинетической модели проводится линеаризация экспериментальных кривых в координатах соответствующего уравнения [205], вид которого определяется механизмом взаимодействия реагента с веществом [204]. Одной из наиболее часто применяемых для описания процесса растворения вещества (при гидрохимическом выщелачивании) является модель «сокращающейся сферы» («сжимающегося ядра») с уменьшением размера частиц и образованием слоя инертного продукта [204].

Процесс, лимитируемый химической реакцией на поверхности частиц сферической формы, описывает уравнение Грея-Веддингтона (уравнение 3.19):

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = k \cdot \tau, \quad (3.19)$$

где α – степень превращения/ извлечения кремнезема, доли или %; k – кажущаяся константа скорости, $1/с$; τ – время выщелачивания, с.

С увеличением глубины взаимодействия рост толщины слоя инертного вещества или нерастворимого продукта вокруг частицы приводит к снижению возможности контакта реагирующего «ядра» с раствором реагента. Таким образом, скорость процесса растворения кремнезема контролируется диффузией через достаточно толстый слой инертного вещества вокруг непрореагировавшего ядра в соответствии с уравнением (3.20):

$$1 - 3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - \alpha) = k \cdot \tau \quad (3.20).$$

Одновременное влияние взаимодействия на границе раздела фаз и диффузии через слой золы/продукта описывается уравнением (3.21), предложенным в работе [206]:

$$\frac{1}{3} - 3\ln(1 - \alpha) - 1 + (1 - \alpha)^{-\frac{1}{3}} = k \cdot \tau \quad (3.21).$$

Диффузию реагента к «ядру» через слой продукта реакции на поверхности, когда толщина слоя продукта (зола) увеличивается во времени по параболическому закону, описывает уравнение Яндера (3.22):

$$(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}})^2 = k \cdot \tau \quad (3.22).$$

Для растворения с постоянной величиной диффузионного слоя, либо в случае выщелачивания из достаточно плотного материала применимо уравнение первого порядка (3.23). Для пористых зерен торможение данным законом не описывается

$$\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) = k \cdot \tau \quad (3.23).$$

Для изучения механизма при более медленном протекании вскрытия минералов и с целью возможного снижения расхода реагента в данном исследовании было решено снизить концентрацию реагента до 10 масс. % NH_4HF_2 . Экспериментальные кинетические кривые для каждой из температур 40, 50, 70 и 90 °С были линеаризованы в координатах уравнений 3.19–3.22, определены коэффициенты корреляции R^2 (рис. 37 (б–е), таблица 12).

Таблица 12 – Коэффициенты корреляции (R^2) модельных уравнений (3.19–3.23) для процесса выщелачивания кремнезема из ХММС

Т, К	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	$1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha)$	$\frac{1}{3} - 3\ln(1 - \alpha) - 1 + (1 - \alpha)^{-1/3}$	$(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$	$\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)$
313	0,955	0,934	0,933	0,962	0,933
323	0,960	0,964	0,957	0,915	0,958
343	0,976	0,980	0,973	0,926	0,973
363	0,841	0,826	0,849	0,876	0,848

Сравнение значений R^2 показывает, что процесс лимитируется химическим взаимодействием на поверхности твердой частицы с уменьшением ее размера и лучше описывается уравнением (3.19) Грея-Веддингтона (более высокие значения R^2). В то же время близость R^2 всех линейных анаморфоз кинетических кривых указывает на появление диффузионных затруднений при выщелачивании с ростом толщины слоя инертного продукта, препятствующего проникновению реагента внутрь частицы (рис. 38). Действительно, вначале реакция идет на поверхности и только по мере развития проникает внутрь ядра. Таким образом, вначале кинетика определяется скоростью химической реакции, а постепенный рост диффузионного 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, согласно уравнению (3.21) [205, 206]. Поэтому в начальный период кинетика определяется

скоростью химической реакции, а постепенный рост диффузионного слоя инертных продуктов (фторидов кальция и магния из ХММС), т.е. образование фторидов CaF_2 и MgF_2 , как установлено ранее, происходит уже при комнатной температуре при смешивании сухих компонентов.

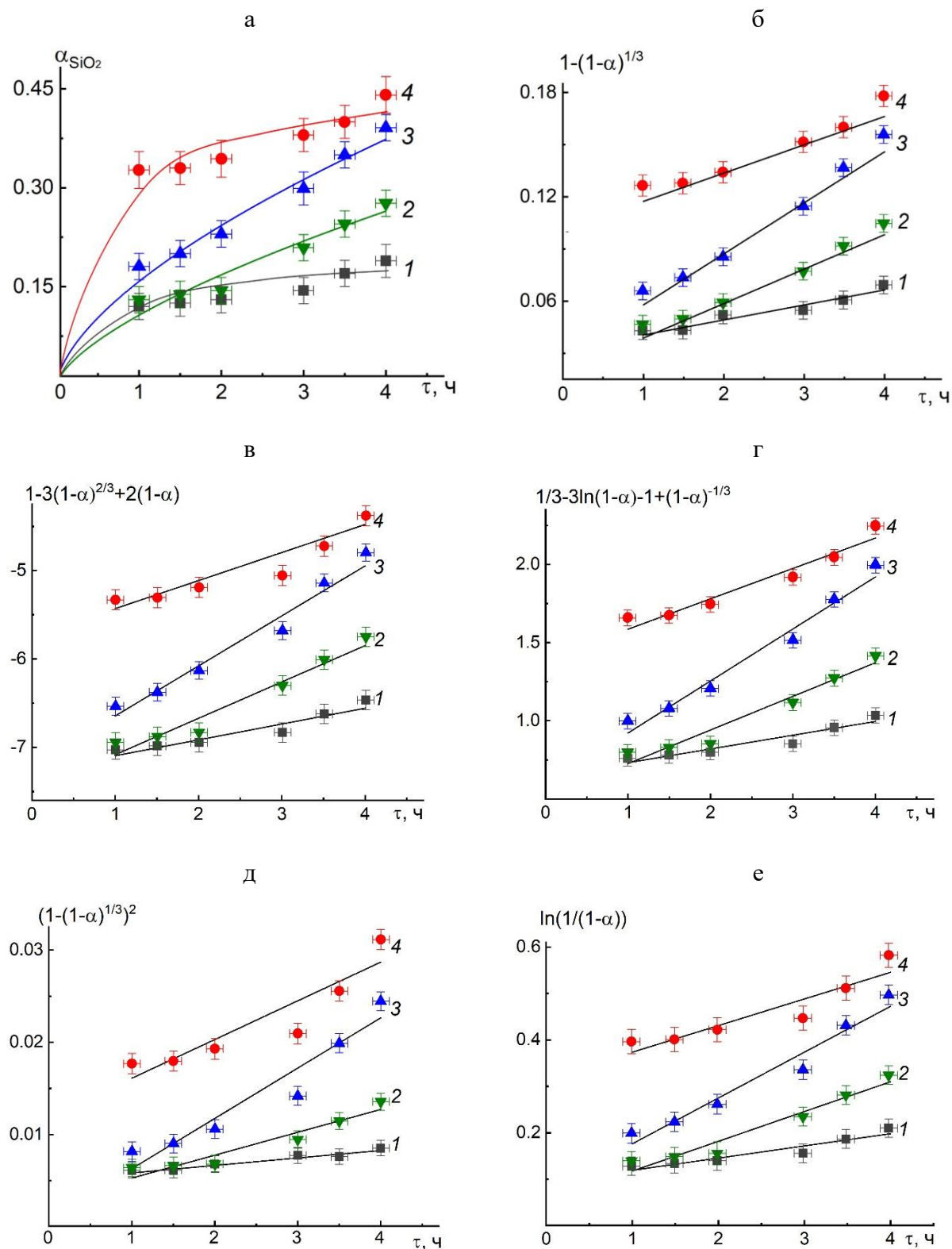


Рисунок 37 – Кинетические кривые выщелачивания кремния из ХММС 10 масс. % р-ром NH_4HF_2 (а) и в координатах уравнений (3.19–3.23) (б–д), °С: 1 – 40, 2 – 50, 3 – 70 и 4 – 90 °С

Наличие изломов на линейных анаморфозах кинетических кривых после 1 ч также может указывать на действие другого механизма выщелачивания. Повышение температуры приводит к некоторому увеличению выхода.

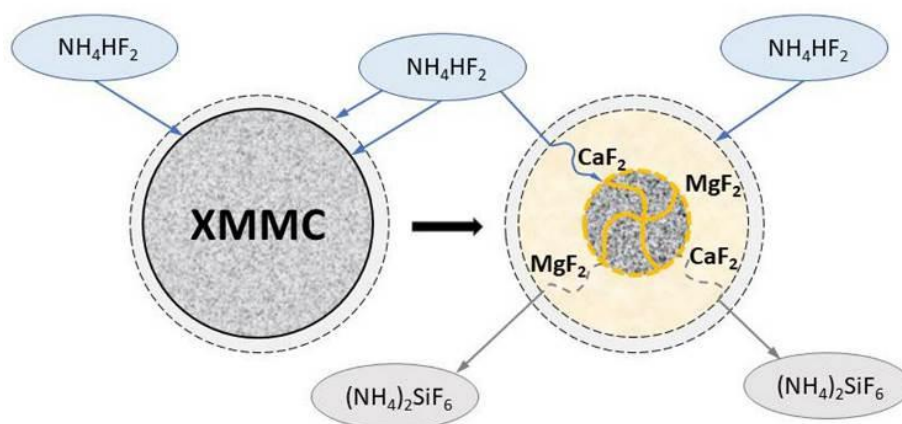


Рисунок 38 – Выщелачивание SiO_2 из XMMC в соответствии с моделью «сжимающегося ядра»

Угловые коэффициенты прямых в координатах уравнений (3.19) и (3.21) численно равные кажущимся температурным константам скорости $k^{(1)}$ и $k^{(2)}$, приведены в таблице 15 и использованы для расчета кажущейся энергии активации E_a по уравнению Аррениуса (ур. 3.24):

$$k = A \cdot \exp \frac{-E_a}{RT}, \quad (3.24)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, который определяется механизмом реакции и не зависит от температуры; E_a – кажущаяся энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К; T – абсолютная температура, К.

Зависимости процесса растворения кремнезема из XMMC в интервале температур 40–90 °С в координатах уравнения Аррениуса $\ln k$ от $1/T \cdot 10^{-3}$ представлены на рис. 39. Угол наклона кривых соответствует кажущейся энергии активации E_a равной 16,1 кДж/моль для $k^{(1)}$ из уравнения (3.19) и 17,9 кДж/моль для $k^{(2)}$ из уравнения (3.21) (таблица 13).

Таблица 13 – Константы скорости и энергия активации процесса выщелачивания XMMC 10 масс. % р-ром NH_4HF_2

Т, К	$1/T \cdot 10^{-3}$	$k^{(1)}, 1/\text{с}$	$k^{(2)}, 1/\text{с}$	$-\ln k^{(1)}$	$-\ln k^{(2)}$	$E_a^{(1)},$ кДж/моль	$E_a^{(2)},$ кДж/моль
313	3,19	$2,48 \cdot 10^{-6}$	$2,76 \cdot 10^{-5}$	12,94	10,50	16,1	17,9
323	3,10	$5,25 \cdot 10^{-6}$	$5,68 \cdot 10^{-5}$	12,10	9,78		
343	2,92	$8,22 \cdot 10^{-6}$	$8,48 \cdot 10^{-5}$	11,71	9,38		
363	2,75	$6,06 \cdot 10^{-6}$	$5,93 \cdot 10^{-5}$	11,60	9,73		

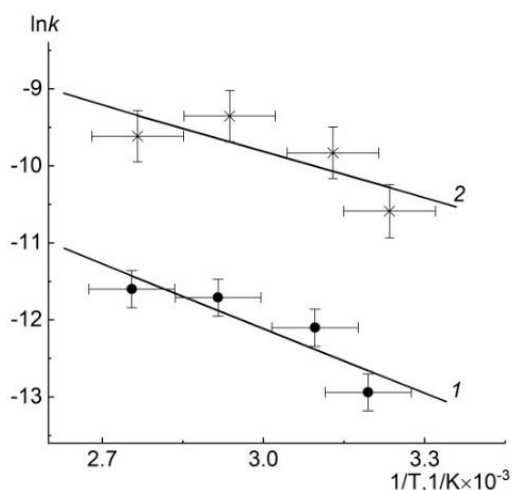


Рисунок 39 – Зависимости $\ln k$ от $1/T \times 10^{-3}$ для выщелачивания кремнезема из ХММС раствором 10 масс. % NH_4HF_2 : 1 – для $k^{(1)}$; 2 – для $k^{(2)}$

Следует отметить, что полученные значения E_a и характер растворения кремнезема из ХММС при выбранных условиях близки к результатам, полученным для растворения в растворе NH_4F при температурах 60–90 °С кремнезема SiO_2 «ч.д.а.» с величиной $E_a = 18,9$ кДж/моль и кремнегеля с $E_a = 23,0$ кДж/моль [207, 208]. В то время как для кремнегеля величина E_a составила 165,5 кДж/моль и 154,6 кДж/моль в интервале температур 60–90 °С и 90–100 °С, соответственно. При изучении кинетики растворения аморфного SiO_2 в растворе 30 масс. % NH_4F также было установлено, что лимитирующей стадией, определяющей кинетику растворения при температурах 60–80 °С, является химическое взаимодействие, которое подтверждается отсутствием функциональной связи между скоростью растворения SiO_2 и гидродинамикой процесса [209]. В большей степени для интенсификации процесса и увеличения константы скорости необходимо повышение температуры, которая ограничивается температурой кипения раствора NH_4HF_2 (~108 °С). При более низких температурах плотный слой нерастворимых продуктов фторирования, образующихся одновременно с растворимыми и осаждающимися на поверхности частиц пироксена и амфибола – основных носителей SiO_2 , не позволяет реагенту активно взаимодействовать, что существенно снижает выход целевого продукта. Растворение кремнегеля, как отхода производства фторида алюминия, в присутствии полуторакратного избытка NH_4F и интенсивное перемешивание при температуре 100–105 °С было использовано для отвода продукта реакции – газообразного аммиака. Скорость растворения кремния определялась скоростью гетерогенно-химической реакции на границе раздела фаз. Присутствие серной кислоты существенно сократило время растворения до 20–30 минут и снизило величину E_a до $100,6 \pm 6,7$ кДж/моль [210], переведя процесс растворения в кинетическую область с отсутствием влияния гидродинамики.

Влияние концентрации NH_4HF_2 на выход кремнезема при $90\text{ }^\circ\text{C}$ рассмотрено с учетом лимитирования химической реакции по ур. 3.19, а также суммарного влияния химического взаимодействия и диффузионных процессов по ур. 3.21. Из зависимостей констант скорости в координатах $\ln k$ от $\ln[\text{NH}_4\text{HF}_2]$ (рис. 40) по углу наклона определен порядок реакции n .

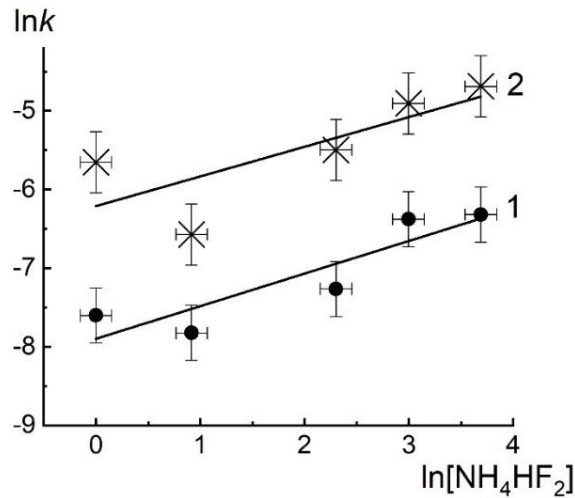


Рисунок 40 – Зависимости $\ln k$ от $\ln[\text{NH}_4\text{HF}_2]$ при температуре $90\text{ }^\circ\text{C}$: 1 – для $k^{(1)}$; 2 – для $k^{(2)}$

Близкие дробные значения порядка реакции $n^{(1)} = 0,40$ и $n^{(2)} = 0,37$ для констант $k^{(1)}$ и $k^{(2)}$ из уравнений 3.19 и 3.21, соответственно, подтверждают смешанный механизм выщелачивания кремнезема из ХММС, а также одновременное протекание нескольких стадий реакции, слабо отличающихся друг от друга по скорости.

Несомненно, выщелачивание многокомпонентного сырья связано с протеканием сопряженных взаимодействий и побочных реакций, которые усложняют течение целевого процесса. В целом близкие значения R^2 линеаризованных кинетических уравнений и малая величина E_a доказывают достаточно значимый вклад диффузионных механизмов реагирования, которые характеризуются наличием различий концентраций реагента в объеме и на поверхности частицы. В этом случае для ускорения гетерогенно-химической реакции, действительно, необходимо обновление поверхности путем перемешивания для отвода продуктов одновременно протекающих реакций (образования частиц нерастворимых фторидов). Таким образом, скорость суммарного процесса растворения кремнезема зависит как от скорости химической реакции, так и диффузии реагирующих веществ. При низких температурах (менее $80\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$) образующийся плотный слой «золы» существенно снижает выход кремния в раствор. Таким образом, для интенсификации процесса необходимо вести выщелачивание при наибольших температурах $90\text{--}95\text{ }^\circ\text{C}$, увеличить концентрацию реагента и обеспечить снятие тормозящего слоя для обновления поверхности реагирующих частиц, проводя реакцию, например, во вращающихся или ультразвуковых аппаратах.

С целью уменьшения количества примесей (растворимых и малорастворимых) в осветленном кремнефторидном растворе после удаления нерастворимого остатка была снижена концентрация реагента до 1 и 2,5 масс. % NH_4HF_2 . Кинетические кривые извлечения кремнезема из ХММС при варьировании концентрации NH_4HF_2 при максимальной температуре ($\sim 95^\circ\text{C}$) представлены на рис. 41 (условия осаждения кремнезема были одинаковыми).

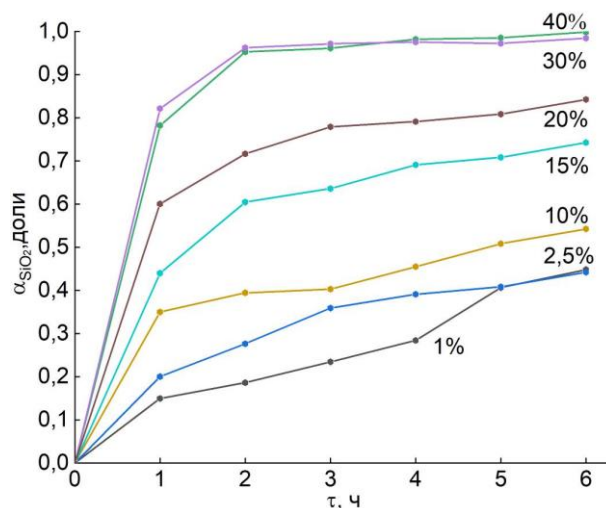


Рисунок 41 – Кинетические зависимости степени извлечения кремнезема (α , доли) из ХММС растворами 1–40 масс. % NH_4HF_2 при $T \sim 95^\circ\text{C}$

Полученные результаты показывают, что скорость выхода на постоянную степень извлечения и глубина разложения кремнеземсодержащих минералов в большей степени зависят от концентрации реагента. Снижение количества NH_4HF_2 замедляет разрушение минералов (более пологий вид кривых при работе с растворами 1–15 масс.% NH_4HF_2) и снижает максимально достигаемую за 6 ч степень извлечения кремния, которая не превысила $\sim 40\%$ при выщелачивании растворами с концентрацией 1–2,5 масс.% NH_4HF_2 . Степень извлечения кремния растворами менее 20 масс. % NH_4HF_2 не достигла постоянной величины и составила за 6 ч обработки 84 %. Это свидетельствует о протекании медленного и постепенного взаимодействия с высвобождением кремния из его минералов. Схожее поведение было установлено для нефелина, для которого при комнатной температуре практически полное удаление кремния 25 % раствором NH_4HF_2 было достигнуто только за 3 сут, а при 100°C – уже за 6 ч [211]. Увеличение концентрации реагента до 30 масс. % сократило продолжительность удаление кремния ХММС до 2–3 ч с извлечением около 98 %. Использование растворов ≥ 40 масс. % NH_4HF_2 будет нецелесообразно как по продолжительности, так и по выходу. При этом, избыточное количество реагента потребует в дальнейшем большего количества нейтрализующего реагента при осаждении кремнезема из фторосиликатного раствора.

Стоит отметить, что взаимодействие начинается при предварительной подготовке реакционных смесей ХММС с NH_4HF_2 путем смешивания и перетирания так же, как при твердофазном процессе, а последующие разбавление водой и выщелачивание являются более медленными стадиями гидрохимического удаления кремния в целом. Техногенные отходы, являющиеся вторичными продуктами промышленности, уже прошли этапы размолла и диспергирования при обогащении руд, и даже вторичного минералообразования в гидро- и пирометаллургических процессах. При этом гидрохимические шламы и хвосты обогащения при их утилизации смешиваются с технологическими водами и по трубо-/шламопроводам направляются в отвалы. Такой тип транспортировки отходов к месту складирования предполагает высокую степень размолла твердой фазы для повышения реологических характеристик суспензии и предотвращения технологических сбоев. Образовавшиеся при длительном хранении крупные агломераты могут быть разрушены путем помолла в процессе приготовления реакционных смесей с использованием такого активного реагента как NH_4HF_2 .

3.3.2 Математическое моделирование выщелачивания SiO_2 из ХММС

Теоретическое прогнозирование позволяет оптимизировать процесс выщелачивания (селективного выделения целевого компонента в наиболее подходящий растворитель), определяя возможности управления параметрами, что крайне важно для укрупнения технологии на производстве и расчета используемого оборудования. Кроме того, наиболее важным результатом разработки математической модели процесса в химической технологии, в том числе для выщелачивания, является обоснование его причины и механизма работоспособности. Эта информация позволит устранить влияние мешающих факторов и выявить причинно-следственные связи между переменными. Модельные алгоритмы, основанные на экспериментальных данных, используют для прогнозирования значений целевой переменной, на которую влияют другие (предиктивные) переменные из набора данных. Предполагается создать адекватную прогностическую модель, которая представляет собой способ изменения влияния каждой прогностической переменной на целевую переменную. Это позволит определить важность каждой прогнозируемой переменной по отношению к целевой переменной.

Для получения результатов по прогнозированию параметров выщелачивания было обучено 2 нейронных сети на двух различных тренировочных наборах данных по описанной в пункте 2.13 методике. Первый набор включал экспериментальные результаты при постоянной концентрации реагента 10 масс. % NH_4HF_2 (таблица 14). Второй тренировочный набор включал экспериментальные результаты при постоянной температуре $T \sim 95 \text{ }^\circ\text{C}$ (таблица 15).

Таблица 14 – Данные для зависимости выхода продукта (α , %) от температуры и продолжительности процесса выщелачивания при концентрации реагента 10 масс. % NH_4HF_2

τ , мин	Т, °С			
	40	50	70	90
0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	0,07	0,08	0,08	0,1
20	0,1	0,119	0,1	0,146
30	0,1	0,128	0,1	0,25
60	0,12	0,13	0,18	0,327
90	0,124	0,136	0,2	0,334
120	0,13	0,14	0,23	0,344
150	0,136	0,186	0,26	0,359
180	0,14	0,21	0,29	0,372
210	0,16	0,24	0,34	0,425
240	0,19	0,28	0,39	0,441
270	0,21	0,36	0,48	0,478
300	0,24	0,44	0,56	0,593

Таблица 15 – Данные для зависимости выхода продукта (α , доли) от концентрации (С, масс. %) и продолжительности процесса выщелачивания при постоянной температуре Т ~95 °С

τ , мин	С, масс. %					
	0	1	2.5	10	20	40
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	0,0	0,14265	0,12421	0,1	0,41102	0,49415
20	0,0	0,16726	0,28102	0,146	0,4542	0,62241
30	0,0	0,17463	0,30504	0,25	0,52048	0,74238
60	0,0	0,18098	0,32717	0,327	0,78231	0,82134
90	0,0	0,18354	0,34976	0,334	0,87734	0,95514
120	0,0	0,1861	0,37228	0,344	0,97237	0,96142
150	0,0	0,21032	0,39276	0,359	0,97685	0,96144
180	0,0	0,23454	0,40022	0,372	0,98133	0,96149
210	0,0	0,25933	0,40673	0,425	0,98152	0,97105
240	0,0	0,28413	0,41324	0,441	0,98184	0,97119
270	0,0	0,34543	0,41499	0,478	0,9821	0,97214
300	0,0	0,40674	0,41674	0,593	0,98535	0,97546
360	0,0	0,44826	0,45826	0,614	0,98844	0,98436

Обучение нейронной сети происходит лучше в том случае, когда данные тренировочного набора нормированы. Поэтому значения T , τ и $C(\text{NH}_4\text{HF}_2)$ в тренировочных наборах были поделены на 100, 400 и 100, соответственно. Выход продукта (степень извлечения кремния из ХММС) изначально задавался в долях, поэтому нормировка не требовалась.

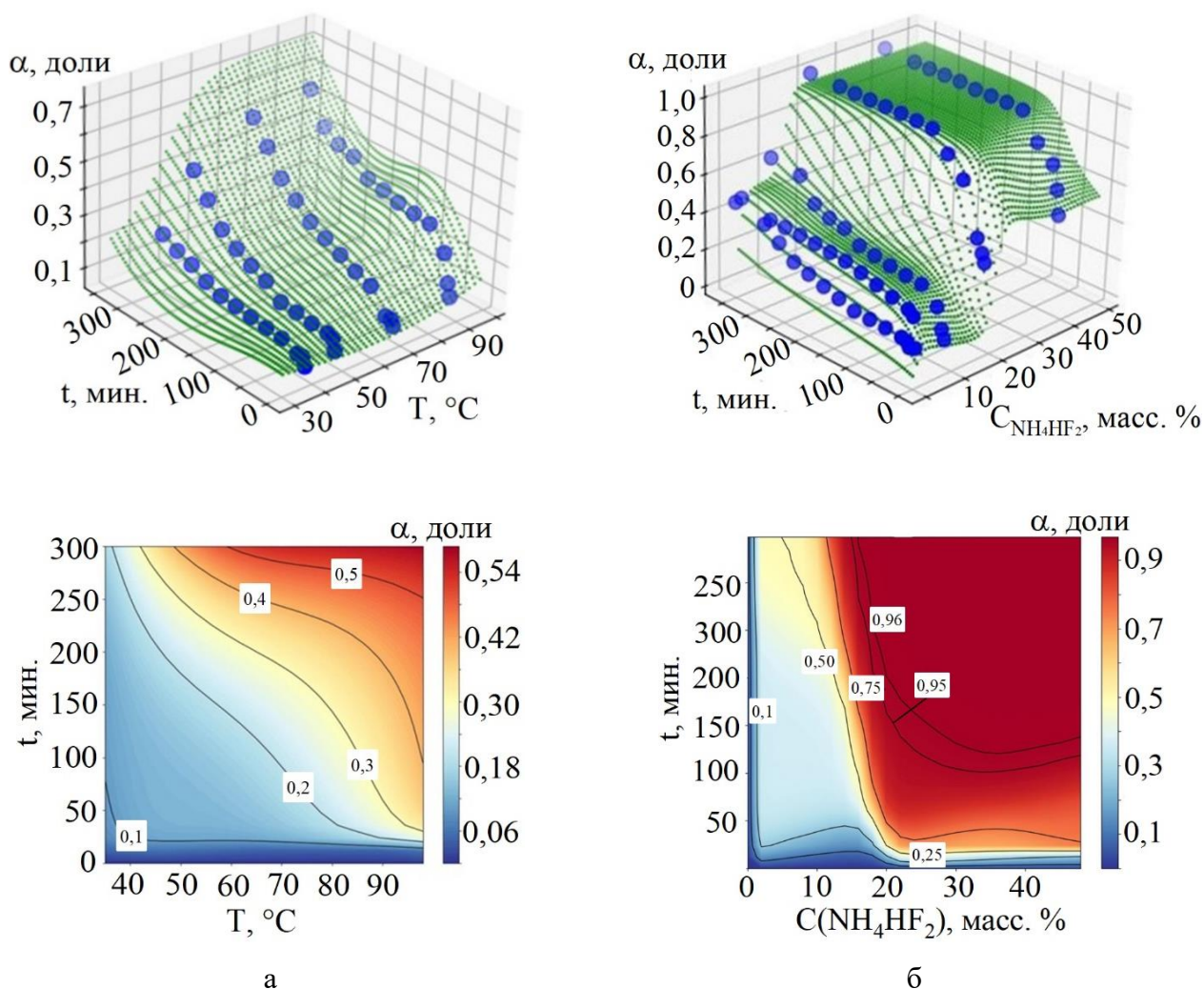


Рисунок 42 – Прогнозируемая поверхность зависимости степени извлечения кремния (α , доли): а) – от температуры и продолжительности процесса при постоянной концентрации реагента 10 масс. % NH_4HF_2 ; б) – от концентрации реагента и продолжительности при постоянной температуре $T \sim 95^\circ\text{C}$

Прогнозируемая поверхность процесса выщелачивания кремнезема из ХММС 10 масс. % раствором NH_4HF_2 при варьировании температуры представлена на рисунке 42 а. Максимальная ошибка прогноза относительно тренировочной выборки (прогнозируемое значение – экспериментальное значение) составляет 0,08 массовых долей, усредненное значение модуля разности прогнозируемого и экспериментального значений по всем точкам первого тренировочного набора равно 0,02. Прогнозируемая поверхность процесса выщелачивания ХММС при постоянной температуре около 100°C растворами с концентрацией

NH_4HF_2 от 1 до 40 масс. % приведена на рисунке 42 б. Максимальная ошибка прогноза относительно тренировочной выборки (прогнозируемое значение – экспериментальное значение) составляет 0,07 %, усредненное значение модуля разности прогнозируемого и экспериментального значений по всем точкам первого тренировочного набора равно 0,02; средняя ошибка: 0,023; R^2 : 0,993.

Полученная поверхность на рисунке 42 а свидетельствует, что максимальная степень извлечения SiO_2 раствором 10 масс. % NH_4HF_2 не превысит 70 % за 6 ч ведения процесса при максимальной температуре. В целом наблюдается тенденция, что с увеличением продолжительности и температуры степень извлечения кремния повышается. При наибольшей температуре выход увеличивается практически в три раза раствором 10 масс. % NH_4HF_2 . Это может свидетельствовать о том, что при концентрации до 10 масс. % NH_4HF_2 диффузионная область гетерогенного взаимодействия на поверхности частиц лимитирует процесс растворения.

Поверхность выхода кремнезема в условиях варьирования концентрации реагента при постоянной температуре выщелачивания ($T \sim 95^\circ\text{C}$) носит более сложный характер. Наблюдается резкий подъем выхода продукта при концентрации NH_4HF_2 от 15 до 20 масс. % с сокращением до 2–3 ч достижения практически 100 % результата. Эффективными условиями удаления кремния при выщелачивании ХММС являются использование растворов не менее 20 масс. % NH_4HF_2 и температуры около 95°C в течение не менее 3 часов.

Использование алгоритмов машинного обучения позволило определить пространственную изменчивость выхода целевого продукта (степени извлечения кремнезема из ХММС), преобразовав технологический процесс выщелачивания в цифровом пространстве для лучшей визуализации. Показано, что концентрация реагента, а затем температура являются наиболее определяющими параметрами процесса селективного гидрохимического извлечения кремнезема из ХММС. Следует отметить, что предложенный алгоритм может использоваться только в качестве инструмента прогнозирования в областях, где имеются данные для экстраполяции.

3.4 Получение аморфного SiO_2 разложением кремнефторидных растворов

При разработке условий синтеза аморфного SiO_2 и кремнеземсодержащих композиционных материалов, актуальными остаются вопросы получения продукта высокого качества и поиска дешевого сырья [212]. В лабораторном масштабе зачастую отрабатывается гидролиз алкоксиланов, однако в промышленности более перспективен метод золь-гель осаждения из неорганических растворов [107]. Использование кремнийорганических реагентов позволяет формировать морфологию наночастиц SiO_2 от цилиндрической до сферической

(рис. 43). Для получения подобных мезопористых структур из неорганических систем прибегают к дополнительной гидротермальной обработке, в том числе в присутствии поверхностно-активных веществ [213]. При этом SiO_2 из неорганических прекурсоров оказывается термически более стабильным и сохраняет текстурные характеристики до более высоких температур.

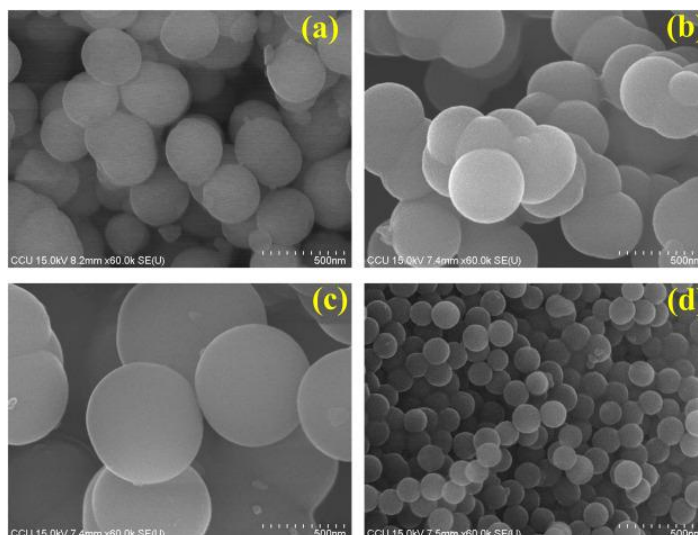
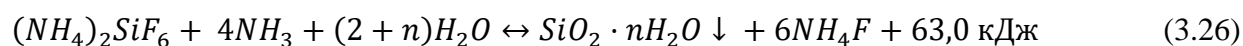
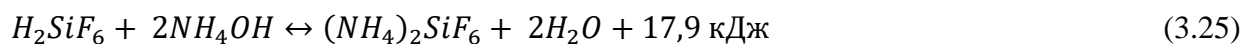


Рисунок 43 – Электронно-эмиссионные микрофотографии наночастиц кремнезема, синтезированных из ТЭОС в присутствии ПАВ: (а) биосурфактант из бактериальной культуры, (б) бромид цетилтриметиламмония, (с) додецилсульфат натрия и (д) Твин-80 [214].

Продукт нейтрализации аммиаком растворов $\text{H}_2\text{SiF}_6/(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ по реакциям 3.25–3.26 отделяют, промывают от ионов F^- и NH_4^+ и сушат до постоянного веса при выбранной температуре. Реакция 3.26 протекает в диффузионной области с $E_a = -48,7$ кДж/моль [215]. На осаждение и коагуляцию суспензии SiO_2 с расслаиванием коллоидного раствора на гель SiO_2 и фтороаммонийный раствор значительное влияние оказывают температура, продолжительность, перемешивание, порядок и способ смешивания реагентов [215].



Получение высокоактивной «белой сажи» (марка БС-150Ф) попутно с плавиковой кислотой предлагается из отходов переработки фосфатного сырья – отходящих газов, содержащих SiF_4 [215, 216]. При их адсорбции раствором фторида аммония образуются растворы, содержащие до 20–22% ГФСА и 1–2% H_2SiF_6 (уравнения 3.27–3.28). После удаления SiO_2 маточный раствор (10–15% NH_4F и до 0,1% SiO_2) возвращается в технологический процесс для регенерации NH_4HF_2 (реакция 3.29). При осаждении SiO_2 для снижения температуры используется интенсивное охлаждение.





Снижением кислотности в системах с фторидным числом F/Si от $\sim 5,0$ – $5,1$ может достигаться их насыщение по фторосиликату $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ [208]. Присутствие избытка электролита, выраженное через отношение $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{SiF}_6$, улучшая фильтруемость, снижает дисперсность продукта, независимо от способа смешивания реагентов: в струе, непосредственно перед гидролизом или заранее с выдержкой системы до равновесия [210]. Для достижения площади поверхности 165 – $180 \text{ м}^2/\text{г}$, коэффициентов фильтрации $(1,8$ – $2,72) \cdot 10^{-5} \text{ см/с}$ и насыпной плотности 130 – 160 г/л разработана двухстадийная нейтрализация с введением сначала 50% аммиака от необходимого количества, а после выдержки и охлаждения оставшейся части в смесителях эжекторного типа [217]. При $\text{pH}=1$ – 5 из очень разбавленных растворов H_2SiF_6 нейтрализацией Na_2CO_3 с выдержкой суспензии сначала при 100°C в течение 8 ч , а затем еще при 80°C в течение 4 ч удается достигнуть площади удельной поверхности SiO_2 $800 \text{ м}^2/\text{г}$, а при $\text{pH}>8$ – только $200 \text{ м}^2/\text{г}$ с размером частиц менее 50 нм [218].

Изменение состава кремнийсодержащих продуктов от величины pH при нейтрализации аммиаком растворов с концентрацией от 5 до 75 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (2 – 22 г/л SiO_2) представлено на рис. 44. При pH 1 – 2 из растворов с концентрацией 65 – 75 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ происходит выделение в твердую фазу ГФСА вследствие снижения его растворимости в присутствии NH_4F . Нейтрализация раствора 30 – 60 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ до значений pH от 3 до 7 приводит к осаждению смеси $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и аморфного кремнезема SiO_2 . И только при разбавлении до $<30 \text{ г/л}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ единственным продуктом осаждения при $\text{pH} > 7,5$ становится аморфный SiO_2 . Дополнительно варьировали скорость подачи аммиака, применяли старение золя кремнезема и выдержку от 2 до 24 ч для коагуляции и улучшения фильтруемости.

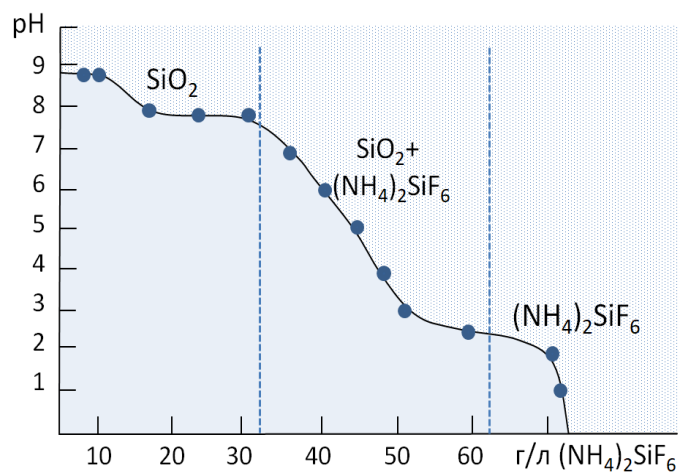


Рисунок 44 – Изменение состава продуктов от условий разложения растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

В качестве кремнефторидных растворов были использованы растворы, полученные из возгонов $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ фторирования ХММС и шламов, а также фильтрат, отделенный от нерастворимых остатков гидрохимического процесса. Состав типичного раствора, полученного растворением возгона ХММС, приведен в таблице 16.

Таблица 16 – Состав раствора, полученного растворением возгона ГФСА из ХММС

Элемент	Si	Ni	Mn	Cr	Na	Ti	Zn	Zr	V
Содержание, мг/л	6910	150	0,25	0,6	2,5	3,0	2,0	0,5	0,13

РФА продуктов нейтрализации насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ до $\text{pH}=4-5$ (рис. 45) показывает смесь криптогалита $\alpha\text{-}(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и аморфного SiO_2 с характерным гало с максимумом угла 2θ при $22,5^\circ$. Это свидетельствует об устойчивости комплексного иона $[\text{SiF}_6]^{2-}$ и его неполном разложении при быстрой нейтрализации. ИК-спектры (рис. 46) содержат типичные полосы Si-O-Si колебания тетраэдра SiO_4 в диапазоне $1060-1130 \text{ см}^{-1}$ (валентные), связи Si-OH_{пов} при 947 см^{-1} , мостиковые Si-O-Si при 797 см^{-1} и около 470 см^{-1} (деформационные) наличия конденсированной сетки кремнезема, а также иона $[\text{SiF}_6]^{2-}$ (700 и 470 см^{-1}), групп NH_4^+ (700 , 1420 и 3320 см^{-1}) и сорбированной воды (1630 и 3300 см^{-1}) [183, 193–195].

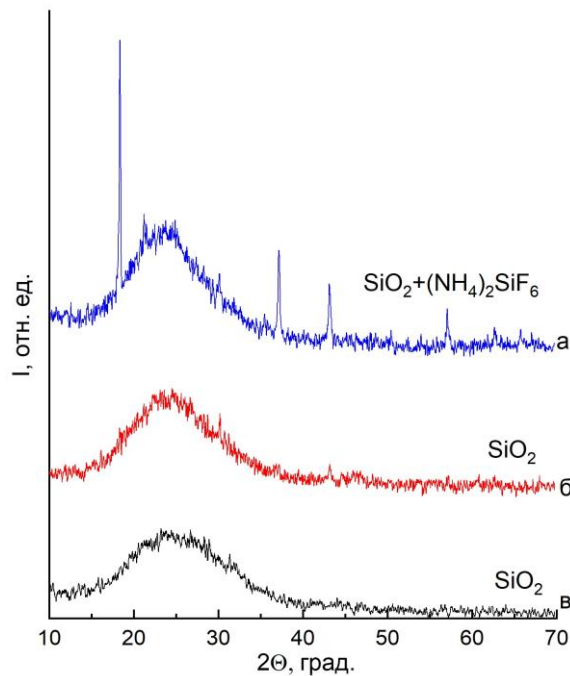


Рисунок 45 – РФА продуктов гидролиза растворов: а – 60 г/л ГФСА, $\text{pH}<4.5$; б – 30 г/л ГФСА, $\text{pH}=8$; в – 20 г/л ГФСА, $\text{pH}=9$.

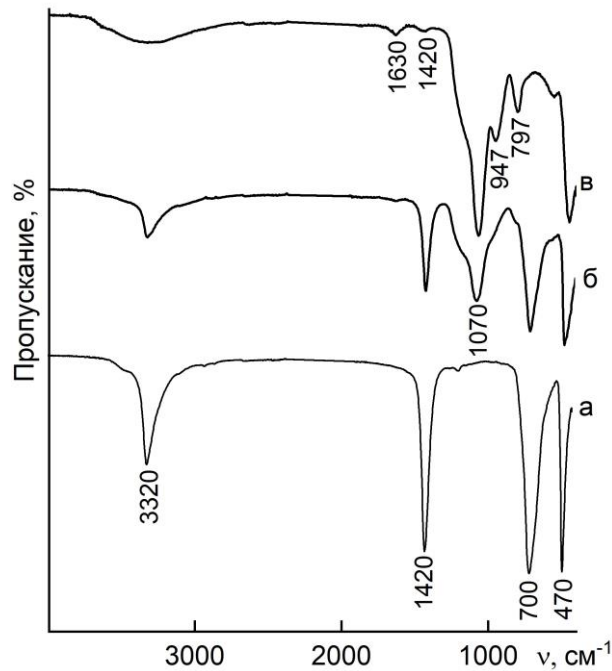


Рисунок 46 – ИК-спектры продуктов разложения растворов: а – 60 г/л ГФСА, рН<4,5; б – 30 г/л ГФСА, рН=4,5–8; в – 20 г/л ГФСА, рН=9.

Согласно СЭМ-изображениям на рис. 47 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, полученный кристаллизацией из насыщенного раствора, отличается более плотной поверхностью по сравнению с продуктом возгонки $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, обладающим чуть большей удельной площадью поверхности $5,16 \text{ м}^2/\text{г}$ и меньшим размером частиц $0,16 \text{ мкм}$. Появление в кремнеземе второй фазы – ГФСА приводит к существенному ухудшению структурных характеристик – площади удельной поверхности, объема и площади пор, размера частиц (таблица 17). SiO_2 с высокой величиной $S_{\text{уд.пов.}} = 370 \text{ м}^2/\text{г}$ получен нейтрализацией до рН = 8 разбавленного до 5–20 г/л раствора ГФСА с последующей выдержкой золя при перемешивании при комнатной температуре в течение 24 ч.

Таблица 17 – Состав и свойства продуктов нейтрализации растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

Продукт	$C[(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6]$, г/л	рН	$d_{\text{ср}}^*$, мкм	$S_{\text{уд.пов.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{пор.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	ρ , $\text{г}/\text{см}^3$	$d_{\text{ср}}^{**}$, мкм
$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	70	1–2	14	2	0,0003	0,5	2	1,5
$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	65	1–2	8	3	0,0008	1,4	2	1
$\text{SiO}_2/$ $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	32–62	3–7	3	62	0,0044	11,2	1,72	0,056
SiO_2	20–30	8–9	0,18	196	0,02	33,5	1,62	0,016
SiO_2	5–20	8–9	$\leq 0,1$	370	0,02	49,7	1,46	0,010

*Данные получены с использованием лазерного анализатора, Horiba Partica, LA-950

** Данные рассчитаны с использованием измеренной пикнометрической плотности

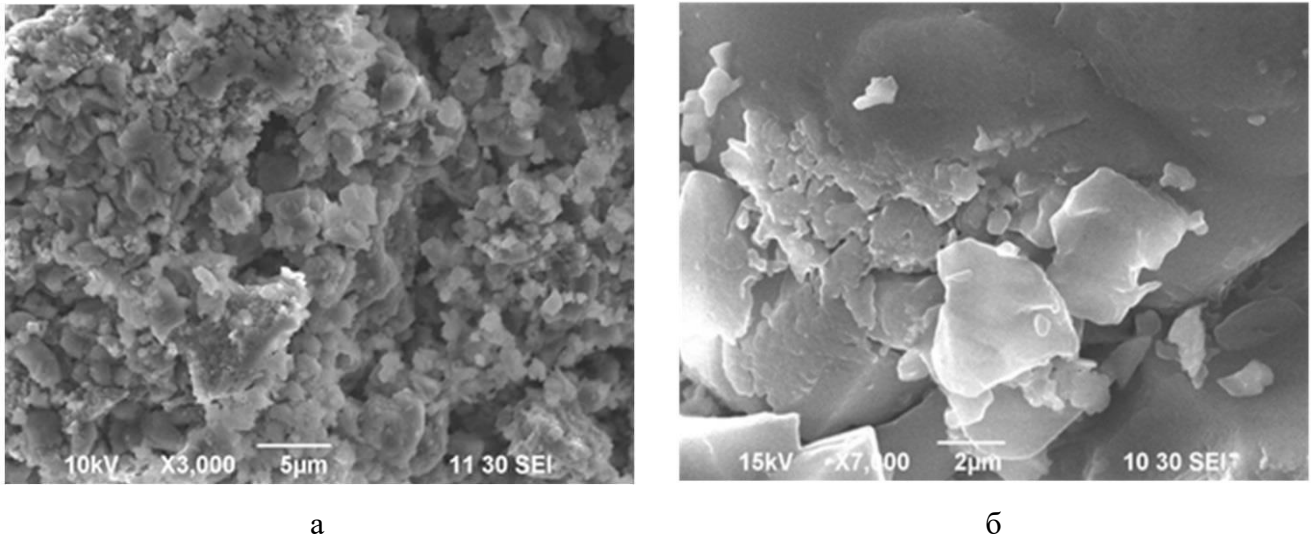
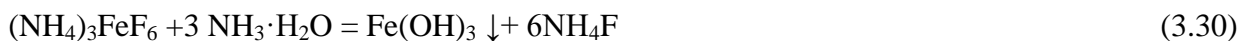


Рисунок 47 – СЭМ-изображения порошков $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, полученных сублимацией возгона (а) и кристаллизацией из раствора (б)

Вне зависимости от состава сырья может быть получен раствор заданной концентрации ГФСА, однако сопутствующие примеси так же могут переходить в конечный продукт SiO_2 . Появление во фторидных растворах одновременно с кремнием примесей железа и алюминия связано с достаточно высокой растворимостью их фтороаммонийных комплексов (таблица 9). Ступенчатый гидролиз с отделением первого осадка при $\text{pH} > 5$ может позволить удалить примеси железа (pH осаждения 2,5–3,5) и алюминия (pH осаждения 4–6), но при этом будет происходить и частичное осаждение SiO_2 . СЭМ-изображение (рис. 48) с частицами пирамидальной формы и результаты EDX-анализа (таблица 18) свидетельствуют о кристаллизации в области ~ 5 pH комплексов $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ и появление продуктов гидролиза по ур. 3.30–3.31:



Стоит учитывать, что многократные промывки для удаления малорастворимых примесей также приводят к потерям SiO_2 .

Таблица 18 – Усредненное содержание примесей в образцах SiO_2 , полученных после гидрохимического процесса

pH	Сырье	Элемент, масс. %							
		F	O	Si	Fe	Al	Ca	Ti	Mg
5,5	ХММС	21,3	15,1	10,3	36,4	5,0	6,6	2,2	3,1
8,5	ХММС	0,5	49,0	49,3	0,07	0,4	0,5	0,1	0,08
	ВКШ	1,0	47,0	44,9	3,6	0,1	0,1	3,2	0,02
	НКШ	1,0	53,0	41,2	4,0	0,3	0,2	0,2	0,07

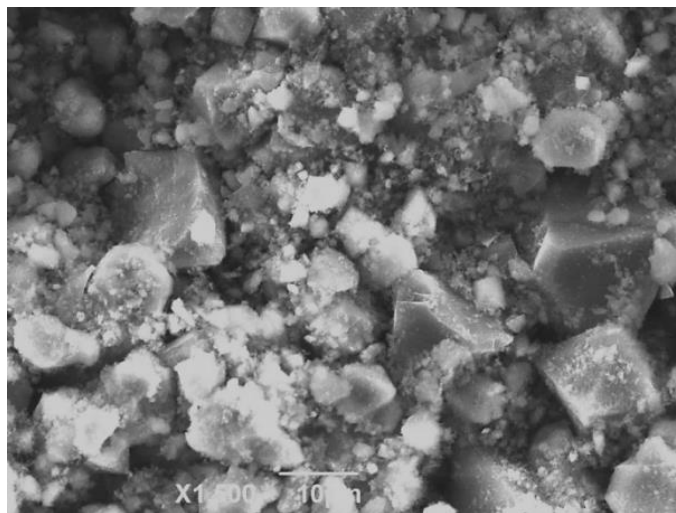


Рисунок 48 – СЭМ-изображение осадка, полученного осаждением при $\text{pH}=5,5$

Стоит отметить, что химический состав полученных из техногенных отходов образцов SiO_2 может характеризовать исходное сырье (таблица 18). Так из растворов гидрофторирования ВКШ и ХММС с кремнеземом соосаждаются в большей степени мелкодисперсные золи соединений кальция, алюминия, магния, титана. В осажденном из НКШ кремнеземе обнаруживается высокое содержание железа. При этом содержание основного вещества в аморфном SiO_2 из ХММС составляет не менее 98 % SiO_2 и из КШ – 91 %.

Таким образом, показана возможность селективного извлечения кремния из окисленного упорного и практически не пригодного для гидрохимической переработки сырья в виде хорошо растворимого в воде комплекса $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Анализ остатков ВКШ и ХММС показывает возможность достижения 90–98 % удаления кремния.

3.5 Свойства кремнезема, полученного из техногенного сырья: структурные характеристики, элементный состав, морфология поверхности

Одной из важнейших характеристик высокодисперсного кремнезема и материалов на его основе является площадь удельной поверхности. Так, например, значения $S_{\text{уд.пов.}}$ более $100 \text{ м}^2/\text{г}$ позволяют увеличить площадь контакта твердое тело–жидкость и уменьшить длину массопереноса в твердой фазе, что имеет значение для адсорбции и катализа. Влияние условий гидролитического разложения кремнефторидных растворов (перемешивание, продолжительность, температура) на текстурные характеристики SiO_2 прослежено в таблице 19. Повышение температуры до $50 \text{ }^\circ\text{C}$ и более медленное введение аммиака способствуют увеличению $S_{\text{уд.пов.}}$ и снижению размера частиц. Дальнейшее увеличение продолжительности контакта геля SiO_2 с маточным раствором после введения аммиака приводит к росту частиц и

снижению $S_{уд.пов.}$. При этом перемешивание для предотвращения образования агломератов золя, независимо от способа, не позволяет, варьируя температуру и продолжительность гидролиза, особо влиять на характеристики SiO_2 .

Для SiO_2 , полученного из раствора 10 г/л $(NH_4)_2SiF_6$ в условиях медленного осаждения с последующей выдержкой при магнитном перемешивании и без, построены изотермы адсорбции/десорбции N_2 (рис. 49 а). Изотермы относятся к IV типу и имеют петли гистерезиса типа НЗ. Крутые петли капиллярно-конденсационного гистерезиса характеризуют слабое взаимодействие между N_2 и SiO_2 . Резкое повышение при относительном давлении $(p/p_0) \sim 0,9$ и тип петли указывают на мезопористость частиц SiO_2 с неоднородной системой щелевидных пор. Независимо от условий осаждения образцы SiO_2 имеют широкое распределение пор от 2–120 нм с преимущественным размером в диапазоне 2–20 нм (рис. 49 б). В целом варьирование условий гидролиза (температуры и скорости введения аммиака до pH =8–9) позволяет сохранять для SiO_2 широкий диапазон $S_{уд.пов.}$ от 100 м²/г до 370 м²/г, а не гидродинамика процесса, что связано с протеканием процесса в кинетической области.

Таблица 19 – Влияние условий осаждения из раствора 10 г/л $(NH_4)_2SiF_6$ на текстурные характеристики SiO_2

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

* Время выдержки при перемешивании после введения NH_4OH

** Данные показывают размер агломератов наночастиц, получены с использованием лазерного анализатора, Horiba Partica, LA-950.

Анализ СЭМ-изображений (рис. 50) образцов кремнезема SiO_2 показал, присутствие рыхлых агломератов частиц с размерами до 5 мкм.

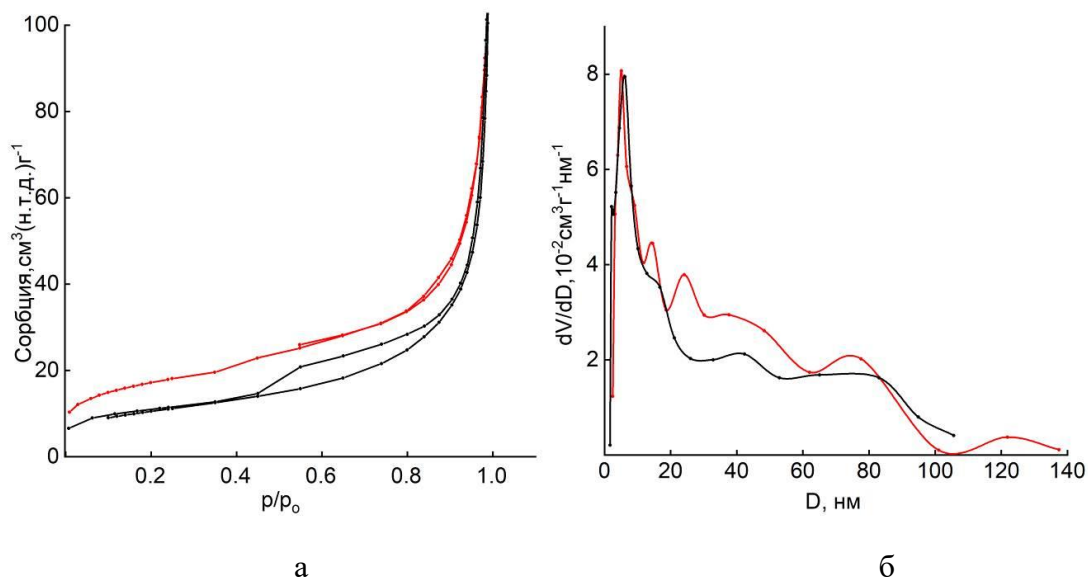
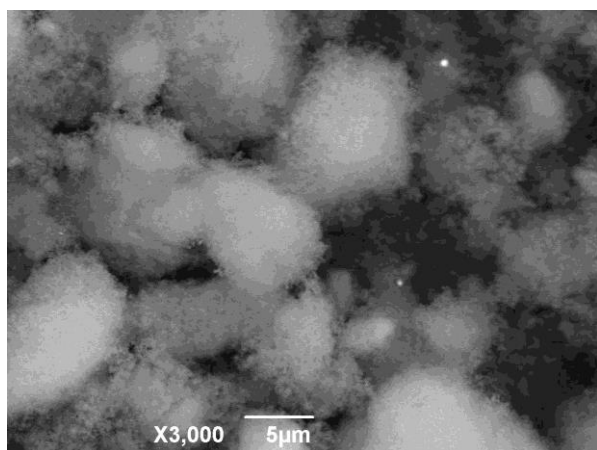
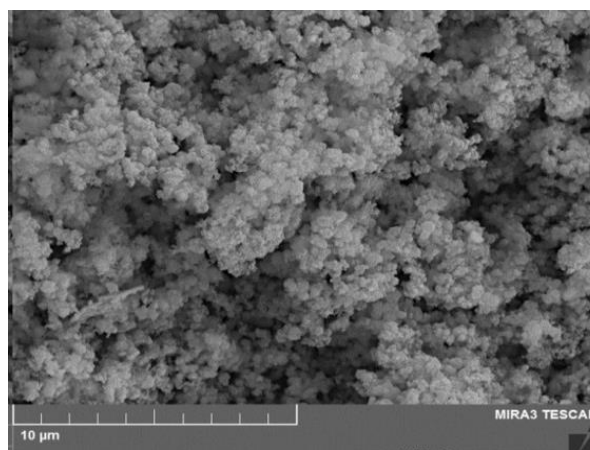


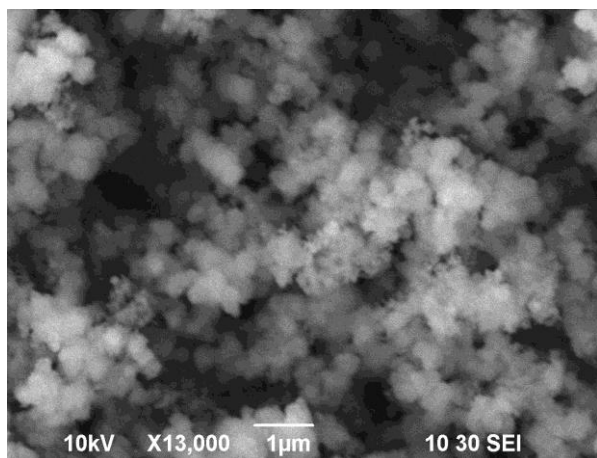
Рисунок 49 – Изотермы адсорбции/десорбции N_2 (а) и кривые распределения пор по размерам (б) образцов SiO_2 , полученных с перемешиванием (черная линия) и без (красная линия)



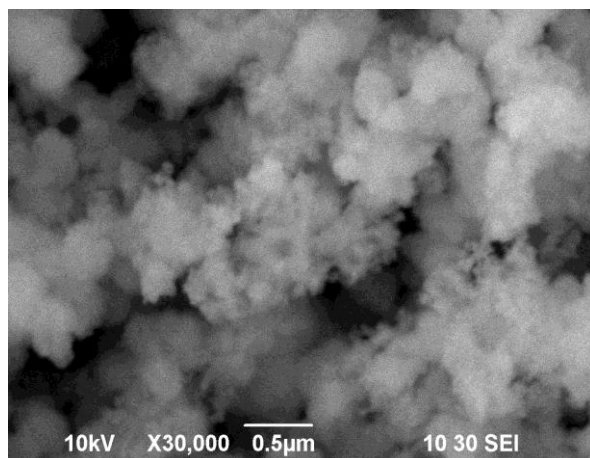
а



б



в



г

Рисунок 50 – Типовые СЭМ изображения при различном увеличении SiO_2 , полученного из ВКШ и ХММС

ПЭМ-изображение на рис. 51 для образца SiO_2 , полученного при $\text{pH}=8,5$ в режиме свободного осаждения из раствора выщелачивания ХММС, показывает, что размер частиц варьируется в широком диапазоне 10–30 нм. Наблюдается контраст, характерный для аморфного состояния. Его пикнометрическая плотность составила $1,46 \text{ г/см}^3$, что даже ниже плотности «белой сажи» равной $1,9\text{--}2,2 \text{ г/см}^3$ по ГОСТ 18307–78 [218]. Из величин $S_{\text{уд.пов}}$ и ρ рассчитанный диаметр наночастиц SiO_2 составил 10 нм (таблица 16). Таким образом, по текстурным характеристикам полученный SiO_2 соответствует маркам коммерческого аэросила А-380 (5–15 нм), А-300 (5–20 нм) и А-175 (10–40 нм) [219].

Несмотря на то, что пирогенный SiO_2 по своим качественным характеристикам превосходит осажденный, он имеет более высокую стоимость. Поэтому получение осажденного продукта более дешевым способом, который бы максимально близко соответствовал пирогенному продукту – одна из важнейших задач в производстве SiO_2 . Преимуществами использования кремнефторидных растворов являются простота ведения процесса и применяемого оборудования, низкие температуры при нормальном давлении, получение однородных по физическим характеристикам образцов высокой чистоты, экономичность, возможность варьирования структуры поверхности.

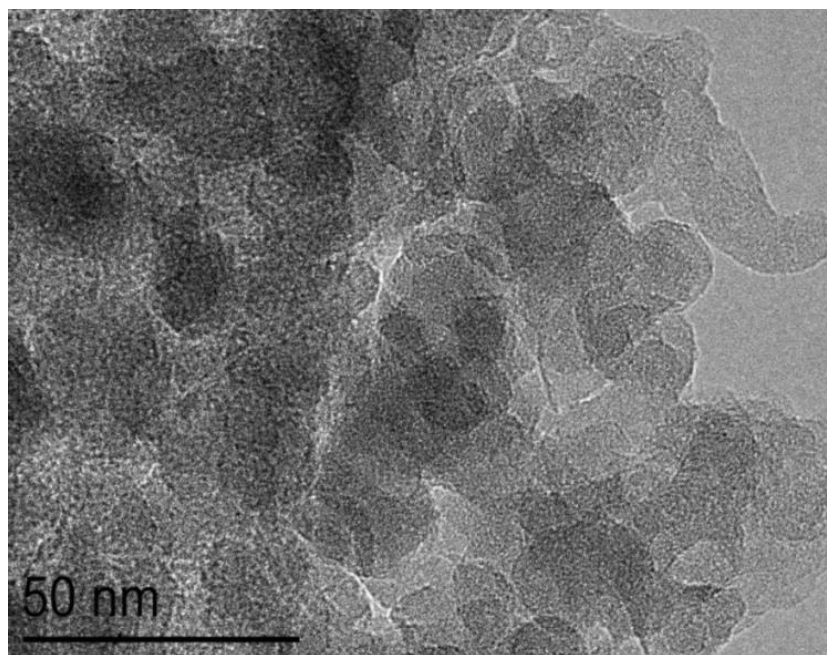


Рисунок 51 – ПЭМ (HRTEM) высокого разрешения SiO_2 , полученного из ХММС в режиме свободного осаждения

3.6 Разделение компонентов остатка фторидов

Твердофазное или гидрохимическое фторирование сопровождается взаимодействием с NH_4HF_2 всех содержащихся в этом сырье компонентов с образованием простых и комплексных фторидов (см. разд. 3.1, табл. 6 и 7, рис. 20). Исследование возможности и разработка условий их последующего разделения как из фторидного спека после возгонки и удаления $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, так и из остатка после отделения кремнефторидного раствора является важной задачей и представляет собой отдельное не менее масштабное исследование. Поскольку температуры и условия получения фторидных остатков в двух рассматриваемых процессах существенно отличаются, то фазовый состав и содержание элементов в них будут различными (таблица 20).

Оставшиеся после удаления кремния возгонкой $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ некоторые комплексные фторометаллаты аммония ($(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ и др.) могут быть переведены при кипячении в 1 % раствор HCl . Малорастворимые фториды примесных элементов (РЗЭ, кальция, магния) остаются в нерастворенном остатке. Фториды FeF_3 и FeOF при последующем кипячении в воде или путем пирогидролиза водяным паром (300–650 °С, 1–3 ч) могут быть разрушены до $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или Fe_2O_3 [221]. Пирогидролизом фторсодержащих соединений железа при 800 °С предложено образование магнетита [177], который может быть отделен магнитными методами обогащения. Разделение подобных многокомпонентных систем требует дальнейших исследований.

Таблица 20 – EDX-анализ остатков после удаления кремния

Условия процесса	Сырье	Элемент, масс. %							
		F	Al	Ca	Fe	Si	Ti	Na	Mg
Спекание, 400 °С, 1 ч	ХММС	34,2	4,5	36,7	11,1	<0,4	1,9	1,0	10,1
	НКШ	39,9	6,0	16,0	23,8	<0,1	–	6,9	0,9
	ВКШ	31,4	14,4	22,8	16,5	<0,1	5,7	4,7	1,0
Выщелачивание, 20 масс. % NH_4HF_2 , 2 ч, 90 °С	ХММС	39,8	5,3	31,8	8,2	<0,4	0,5	1,6	12,3
	НКШ	49,1	6,5	10,5	23,4	<0,1	2,1	6,9	0,9
	ВКШ	37,1	18,9	22,7	9,0	<0,1	5,7	5,0	1,5

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3

1. Показано, что реакции сложных силикатных фаз $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ с NH_4HF_2 протекают с экзоэффектами и характеризуются отрицательными значениями ΔG^0_{298} и ΔH^0_{298} . 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. Разложение диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ протекает самопроизвольно с $\Delta G^0_{298} = -244,3$ кДж/моль. Таким образом, разрушение силикатных структур с одновременным образованием фторидов щелочных и щелочноземельных металлов облегчает синтез $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ из силикатных минералов.

2. Твердофазное фторирование многокомпонентного сырья является многоступенчатым процессом. Предложены схемы превращения оксидов железа, кальция, алюминия и кремния в составе техногенных отходов с NH_4HF_2 при нагревании до 500°C . Присутствие легкофторлируемых 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°C до 400°C , а также приводит к стабилизации при 500°C промежуточного продукта разложения FeF_3 – оксифторида железа FeOF . При фторировании ТКГА установлено образование двойной соли CaAlF_5 при 400°C , однако аналогичной фазы при фторировании отходов не обнаружено.

3. Замечено, что сублимация $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ при фторировании ХММС, содержащих в большем количестве активных компонентов (соединений кальция и магния) начинается уже около 300°C с минимумом при 330°C , что ниже температуры фторирования чистого кремнезема с началом возгонки 320°C и минимумом экзоэффекта при 360°C . Установлено, что температура полного удаления кремния ХММС в динамическом режиме снижается до 370°C по сравнению с температурой возгонки индивидуального $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ около 420°C .

4. Установлено, что для ХММС перспективно гидрохимическое выщелачивание. Показано, что скорость выхода на постоянную степень извлечения и глубина удаления кремния существенно зависят от концентрации реагента. Степень извлечения кремния достигает не менее 98 % за 2–3 ч при выщелачивании растворами 20–30 масс. % NH_4HF_2 при соотношении Т:Ж=1:100 и температуре $\sim 95^\circ\text{C}$.

5. Установлен смешанный механизм выщелачивания кремнезема из ХММС в модели «сжимающегося ядра». На основе кинетических уравнений выщелачивания кремнезема при температурах $40\text{--}90^\circ\text{C}$ с использованием 10 масс. % NH_4HF_2 в условиях лимитирования химического взаимодействия, которое описывается уравнением Грея-Веддингтона, рассчитаны значения порядка реакции $n^{(1)} = 0,40$ и энергия активации $E_a^{(1)} = 16,1$ кДж/моль. Близкие значения $n^{(2)} = 0,37$ и $E_a = 17,9$ кДж/моль, полученные в условиях определяющего влияния

диффузии реагента и растворимых продуктов через слой инертного вещества вокруг непрореагировавшего ядра, указывают на смешанный механизм выщелачивания кремния из ХММС, а также одновременное протекание нескольких стадий, слабо отличающихся друг от друга по скорости. Снижение температуры ниже 80–90 °С и концентрации реагента менее 30 масс. % NH_4HF_2 замедляет выщелачивание, снижая выход кремния в раствор, вследствие появления плотного слоя нерастворимой оболочки. Таким образом, для интенсификации процесса необходимо вести выщелачивание при наибольших температурах 90–95 °С, увеличить концентрацию реагента и обеспечить снятие тормозящего слоя для обновления поверхности реагирующих частиц.

6. Процесс выщелачивания, представленный в виде математической модели с использованием алгоритмов машинного обучения, позволил определить пространственную изменчивость выхода целевого продукта – степени извлечения кремнезема из ХММС. Показано, что концентрация реагента, а затем температура являются определяющими параметрами процесса селективного гидрохимического извлечения кремнезема из ХММС.

7. Прослежено изменение состава продуктов разложения кремнефторидного раствора от начальной концентрации, конечного значения рН, продолжительности введения аммиака при гидролизе, времени выдержки золя в растворе и вида перемешивания. Для получения аморфного кремнезема с величиной $S_{\text{уд.пов.}}$ не менее 100 м³/г необходимо вести осаждение из растворов 5–20 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ до рН 8–9 путем медленного введения аммиака в течение 10–15 мин без последующей дополнительной выдержки золя в растворе. По текстурным характеристикам полученный SiO_2 с пикнометрической плотностью 1,46–1,62 г/см³ и размером частиц до 10–16 нм соответствует маркам коммерческого аэросила и «белой саже» по ГОСТ 18307-78.

8. Обосновано и реализовано отделение кремнезема гидрофторидными методами из отходов различного происхождения, отличающихся содержанием кремния – красных шламов (КШ), содержащих 6,6 % SiO_2 (красный шлам с ОАО БАЗ, Свердловская обл.) и 17 % SiO_2 (красный шлам глиноземного завода алюминиевой корпорации CHALCO, КНР), и хвостов мокрой магнитной сепарации от переработки титаномагнетитов Качканарского ГОК (ХММС), содержащих 46 % SiO_2 .

ГЛАВА 4. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Благодаря высокой реакционной способности высокодисперсный кремнезем широко используется в синтезе различных силикатов, а также в качестве основы-носителя функциональной характеристики или точечных дефектов в композитных материалах. Термически и химически стойкие силикаты являются материалами оптики, электронных изоляторов и пигментов [222]. Используемые в синтезе микро и наночастицы SiO_2 , обладающие легким диспергированием, в композитах с оксидами ZnO [222], TiO_2 [223] и Al_2O_3 [224] способствуют повышению отражательной способности в УФ диапазоне, а также устойчивости к протонному и электронному излучению. Введение свежесаженного кремнегеля вместо токсичных алкоксисиланов также позволит снизить температуру синтеза силикатов и затраты на их производство. В соответствии с составами и свойствами конечных продуктов были выбраны методы синтеза: твердофазный метод получения силиката кальция структуры волластонита, силиката кобальта, натрийхромового силиката $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ и композитного материала состава $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ в качестве пигмента синего цвета, а также сольвотермальный метод синтеза гидроксосиликата кобальта в матрице дисперсного SiO_2 .

Основной материал главы 4 изложен в работах:

1. Synthesis and photocatalytic activity of the Co-containing materials based on amorphous SiO_2 / К. И. Светлакова, **I. S. Medjankina**, L. A. Pasechnik, L.Yu. Buldakova, M.Yu. Yanchenko // *Mendeleev Commun.* – 2023. – N. 33. – P. 269-271. – DOI: 10.1016/j.mencom.2023.02.039

2. **Медянкина, И. С.** Формирование гидроксосиликата 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. – DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.800.

3. 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.

4. Патент № 2763715 С1 Российская Федерация, МПК С22В 34/12, С01В 33/24. Способ переработки отходов титанмагнетитовой 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.

4.1 Получение и свойства волластонита на основе кремнезема техногенного происхождения

Силикат кальция β -CaSiO₃ (волластонит) получали из геля SiO₂ и CaO по методике, описанной в разделе 2.3.1. Дифрактограммы образцов, отожженных в течение 2 ч, показывают (рис. 52), что структура волластонита на фоне рентгеноаморфного гало проявляется отдельными дифракционными максимумами уже при 600 °С и более четко при 800 °С, показывая более низкую температуру по сравнению с экзотермическим эффектом при 897 °С по данным работы [225]. Более высокие температуры образования силиката кальция от 913 до 924 °С обнаружены по кривым ДСК смесей природных минералов (кальцит–диатомит, кальцит–терпел, кальцит–опока) [225]. Полная кристаллизация фазы волластонита моноклинной сингонии (PDF №00-084-0655, Wollastonite-2M) происходит в области 850–1000 °С одновременно с появлением кварца α -SiO₂ (PDF №01-071-3839) из избытка взятого кремнезема. Присутствие соединений кальция при повышении температуры 1100 °С способствовало полиморфному превращению SiO₂ в кристобалит (PDF №00-082-1403).

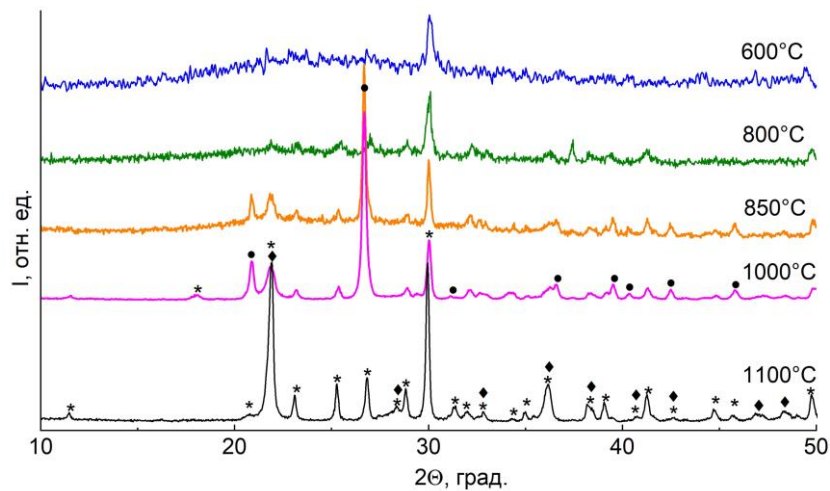


Рисунок 52 – Рентгенограммы продуктов обжига смесей SiO₂ и CaO; идентифицированные фазы: * – CaSiO₃, • – α -SiO₂ (кварц), ♦ – β -SiO₂ (кристобалит)

По данным СЭМ (рис. 53) продукт обжига при 600 °С еще сохраняет высокодисперсную морфологию частиц. Тогда как образец после 850 °С, содержащий волластонит, показывает плотные частицы округлой формы размером около 1 мкм без крупных агломератов и монолитных областей. В тоже время, не обнаружено образование кристаллитов игольчатой формы, характерной для волластонита природного происхождения, продуктов долговременных

обжигов при температурах выше 1150 °С, а также полученных гидротермальным методом при относительно невысоких температурах 220–250 °С [128, 226]. Содержание элементов по данным EDX-анализа составляет 42,5 масс. % CaO и 57,5 масс. % SiO₂, что показывает близость к составу, заданному при синтезе.

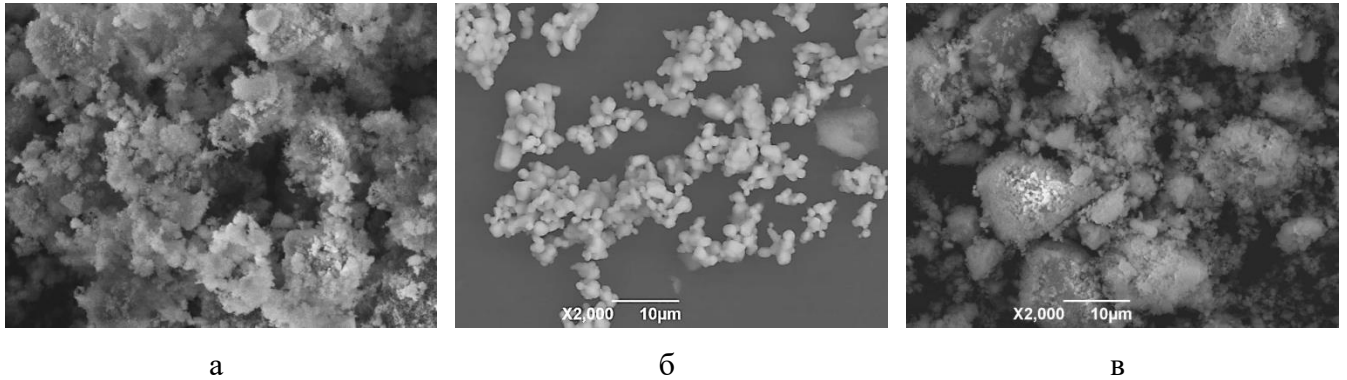


Рисунок 53 – СЭМ-изображения образцов волластонита, полученных при 600, 850 и 1100 °С

С увеличением температуры синтеза площадь удельной поверхности образцов существенно снижается до 68,6 м²/г после обжига при 600 °С, до 27,2 м²/г при 800 °С и 9,7 м²/г при 1000 °С (таблица 21). Изотермы низкотемпературной адсорбции азота образцов волластонита, полученных при 800 и 1000 °С (рис. 54 а), относятся к IV типу, что характерно для мезопористых материалов. Петли капиллярно-конденсационного гистерезиса изотерм относятся к типу H1, начинаясь для образца более высокотемпературного обжига при относительно низких давлениях $p/p_0=0,55$ в отличие от образца после 800 °С, для которого петля имеет более узкую форму и начинается при $p/p_0=0,88$. Оба образца имеют широкое распределение пор по размерам (рис. 54 б). Подобные силикаты, сохраняющие структурную пористость и стойкость, а также обладающие низким влагопоглощением, хорошими сорбционными характеристиками, перспективны для создания на их основе костно-керамических имплантатов, иммобилизации радиоактивных отходов, создания композиционных люминофоров и др. материалов с повышенными термической и коррозионной устойчивостью.

Таблица 21 – Текстульные свойства продуктов обжига смесей SiO₂ и CaO при различных температурах

Температура, °С	200	600	800	1000
$S_{уд.пов.}, м^2/г$	268,6	68,6	27,2	9,7

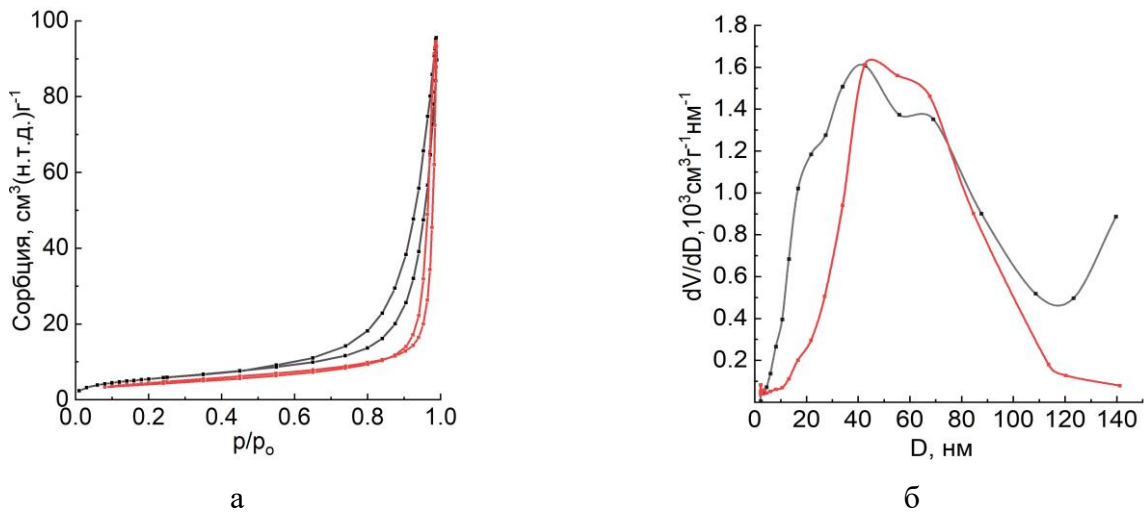


Рисунок 54 – Изотермы адсорбции/десорбции N₂ (а) и кривые распределения пор по размерам (б) образцов, полученных при температурах: 800 °С (красные линии) и 1000 °С (черные линии)

Для получения волластонита на основе выделенного кремнезема разработан способ переработки отходов титаномагнетитовой руды [128], по которому ХММС обрабатывали раствором 20 масс. % NH₄HF₂ при температуре 80–90 °С в течение 2–2,5 ч, отделяли кремнефторидный раствор и обрабатывали его 10 %-ным NH₄ОН до рН=6–8. Полученный осадок кремнегеля отделяли центрифугированием, промывали и смешивали с прокаленным при 1100–1200 °С СаО, в массовом соотношении исходное сырье к СаО = (3–4):1. Полученную суспензию сушили и прокаливали при температуре 900–950 °С в течение 2,5 ч. Предложенный способ обеспечивает расширение номенклатуры продукции, производимой из техногенного сырья.

4.2 Получение и свойства кобальтсодержащих материалов на основе кремнезема

Путем пропитки дисперсного кремнезема/кремнегеля раствором нитрата/формиата кобальта с последующим обжигом сухой смеси получен силикат кобальта. Аллюминат кобальта (тенарова синь) – еще более широко используемый в промышленности пигмент получали в присутствии в шихте соответствующего количества соли алюминия. Синтез путем пропитки кремнегеля растворами солей для равномерного распределения фаз в сочетании с высокой дисперсностью кремнезема, позволяет использовать эти материалы в качестве исходных сырьевых компонентов цветных глазурей и красок, которые после соответствующей термической обработки приобретут свои функциональные свойства. Аморфное состояние кремнезема служит положительной характеристикой, поскольку носителю необходимо иметь высокодефектную поверхность, способствующую образованию связей Me–O–Si, приводя к упрочнению системы «пигмент – носитель» [227]. Формирование цветоносных фаз – CoAl₂O₄ и Co₂SiO₄ было прослежено по изменению окраски продуктов обжига.

По данным РФА (рис. 55) разложение солей кобальта сопровождается образованием на фоне аморфного SiO_2 при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$ фазы Co_3O_4 , которая сохраняется до $800\text{ }^\circ\text{C}$, обеспечивая темный цвет образца. После обжига при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ на дифрактограмме появляются интенсивные рефлексы силиката кобальта Co_2SiO_4 , что сопровождается появлением характерного фиолетового оттенка. Одновременно происходит образование из кремнезема метастабильных фаз кристобалита и кварца. Оцененное из данных РФА содержание Co_2SiO_4 составило 40 масс. %.

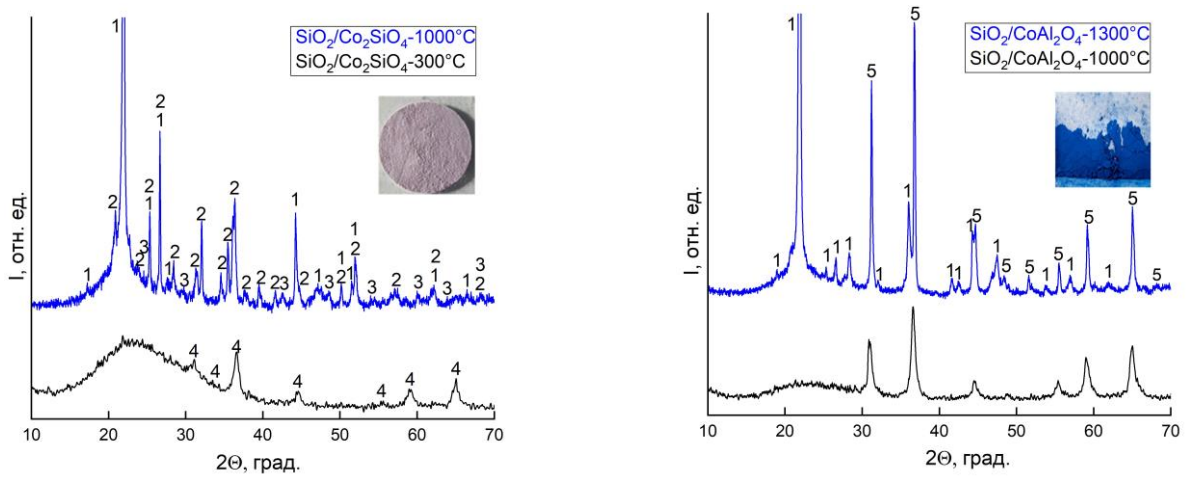


Рисунок 55 – Рентгенограммы образцов $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ и $\text{Co}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$, отожженных при разных температурах, фазы: 1 – $\beta\text{-SiO}_2$, 2 – Co_2SiO_4 , 3 – $\alpha\text{-SiO}_2$, 4 – Co_3O_4 , 5 – CoAl_2O_4

Для изучения фазообразования в системе алюмината кобальта в присутствии кремнезема получены кривые ТГ и ДСК, пропитанного формиатами металлов кремнегеля после выдержки смеси при $100\text{ }^\circ\text{C}$ до сухих солей. Разложение формиатов металлов с глубоким эндоэффектом около $320\text{ }^\circ\text{C}$ начинается с обезвоживания при $170\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 56) с потерей массы около 7 %, а затем еще 36 % за счет окисления органического аниона исходных солей. В области температур от $500\text{ }^\circ\text{C}$ до $850\text{ }^\circ\text{C}$ размытый эффект отвечает за протяженное во времени восстановление ионов Co^{3+} до Co^{2+} . Более четко этот эффект с убылью веса $\sim 3\%$ при температуре около $850\text{ }^\circ\text{C}$ проявляется на кривых предварительно отожженного при $700\text{ }^\circ\text{C}$ образца этой смеси, когда в системе еще присутствуют ионы Co^{3+} , придающие черный цвет. Таким образом, формирование шпинели CoAl_2O_4 (карточка PDF №82–2239) происходит на $100\text{ }^\circ\text{C}$ ниже температуры, установленной при обжиге соосажденного прекурсора стехиометрической смеси гидроксидов в работе [228]. На дифрактограмме образца, отожженного при $1000\text{ }^\circ\text{C}$, сохраняются широкие дифракционные максимумы, которые существенно выросли и сузились после обжига образца $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ при $1300\text{ }^\circ\text{C}$. В соответствии с фазообразованием последовательно увеличивается насыщенность ярко-синего цвета образца, содержащего 43 масс. % CoAl_2O_4 . Кроме того, замечено, что в присутствии CoAl_2O_4 кристаллизация $\beta\text{-SiO}_2$ из кремнезема происходит при значительно более высоких температурах (выше $1200\text{ }^\circ\text{C}$), по-видимому, в области плавления

смеси (рис. 57). Рассчитанный методом Ритвельда параметр элементарной ячейки составил $a=8,09$, что соотносится со значением из карточки ($a=8,1$). Анализируя расположение и интенсивность дифракционных пиков образца $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2-1300^\circ\text{C}$ установили их соответствие положению кристаллографических плоскостей CoAl_2O_4 (таблице 22).

Таблица 22 – Отнесение дифракционных пиков, кристаллографических плоскостей и межплоскостного расстояния

hkl	$2\theta^\circ$	$d, \text{Å}$ (PDF №82-2239)
111	18,9	4,68
220	31,3	2,86
311	36,9	2,44
400	44,7	2,02
331	48,9	1,85
422	55,5	1,65
511	59,2	1,56
440	65,0	1,37
620	73,9	1,28

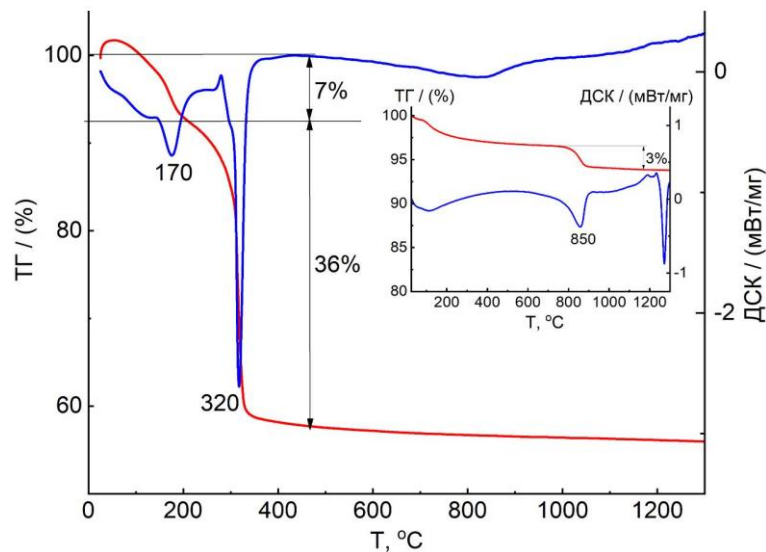


Рисунок 56 – Кривые ТГ и ДСК смеси формиатов кобальта и алюминия с SiO_2 ; вставка – эта же смесь отожженная при 700°C (воздух, Pt)

ИК-спектр пропитанного формиатом кобальта кремнезема (рис. 57, кривая 1) содержит одновременно интенсивные полосы колебаний карбоксилат-иона (νCOO^- 1590 и 1340 см^{-1}) и полосы колебаний тетраэдра $[\text{SiO}_4]^{4-}$ в кремнеземе ($1080-1190$, 940 и 450 см^{-1}). Исчезновение после обжига образца колебаний, отнесенных к νCOO^- (рис. 57 кривые 2, 3) и структурной воды, а также проявление колебаний разных по структуре тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ подтверждают превращения и образование силиката Co_2SiO_4 в присутствии не провзаимодействовавшего

кремнезема. На ИК-спектре $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (рис. 57, кривая 3) появляется характерная глубокая полоса 658 см^{-1} колебания $\nu\text{Al-O}$ в октаэдре AlO_6 в присутствии мод Co-O и Si-O около 555 и 500 см^{-1} , соответственно. Даже после обжига при 1000 °C высокоразвитая поверхность полученных материалов позволяет удерживаться некоторому количеству сорбированной воды (1650 и 3350 см^{-1}).

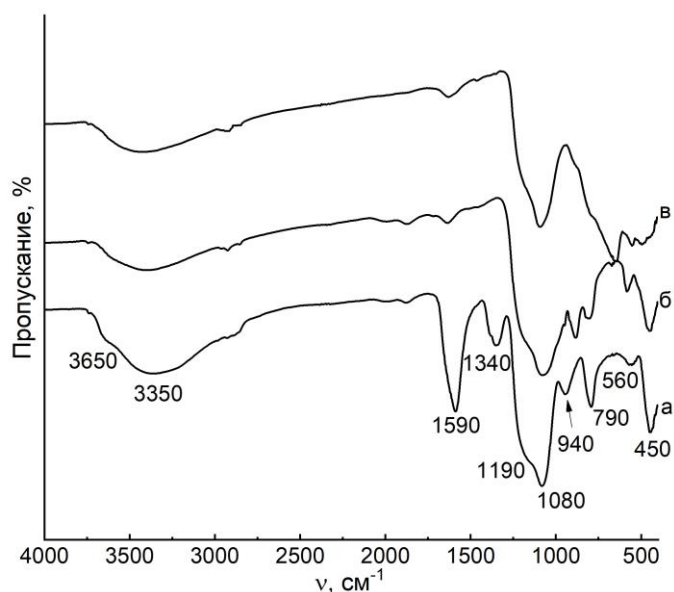


Рисунок 57 – ИК-спектры: исходной смеси $\text{Co}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$ (а) и продуктов обжига при 1000 °C $\text{Co}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$ (б) и $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (в)

Образцы на основе SiO_2 , так же как волластонит, имеют изотермы адсорбции IV типа с петлями гистерезиса типа H1, которые начинаются при $p/p_0=0,7-0,8$, и относятся к мезопористым материалам (рис. 58). При этом изотермы сорбции и десорбции у $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ практически совпадают, свидетельствуя о практически полной обратимой капиллярной конденсации. Для $\text{Co}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$ установлено широкое распределение пор по размерам с максимумом около 20 нм , в то время как $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ имеет большое количество узких мезопор со средним диаметром 10 нм . При близком (более 50%) содержании SiO_2 в материалах величины удельной площади поверхности различаются практически в три раза: для $\text{Co}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2 - 19,5\text{ м}^2/\text{г}$, а для $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2 - 62,5\text{ м}^2/\text{г}$.

СЭМ-изображения (рис. 60–61) показывают рыхлые агломерированные частицы размером от нескольких сотен нанометров до $5-10\text{ мкм}$. EDX-картирование по поверхности СЭМ-изображения $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ подтверждает заданный химический состав и относительно равномерное распределение элементов в рассматриваемой области. Высокоразрешающая электронная микроскопия подтверждает распределение цветоносной фазы CoAl_2O_4 в матрице аморфного SiO_2 .

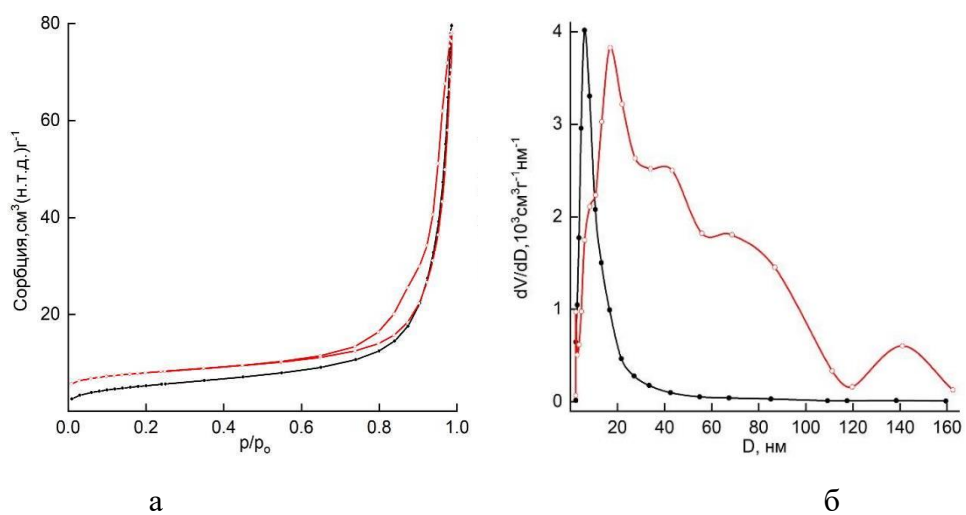


Рисунок 58 – Изотермы адсорбции/десорбции N₂ (а) и кривые распределения пор (б) Co₂SiO₄/SiO₂ (красная линия) и CoAl₂O₄/SiO₂ (черная линия)

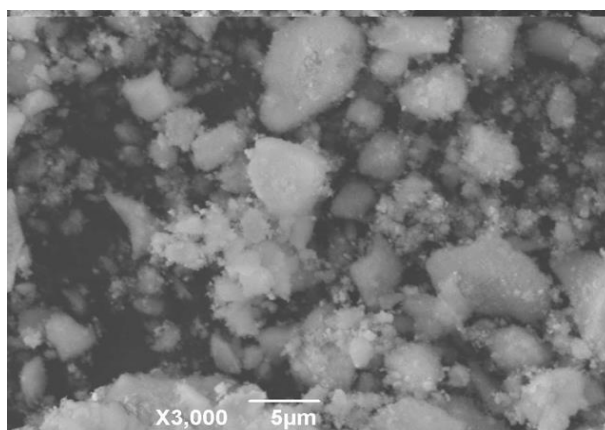


Рисунок 59 – СЭМ изображение Co₂SiO₄/SiO₂

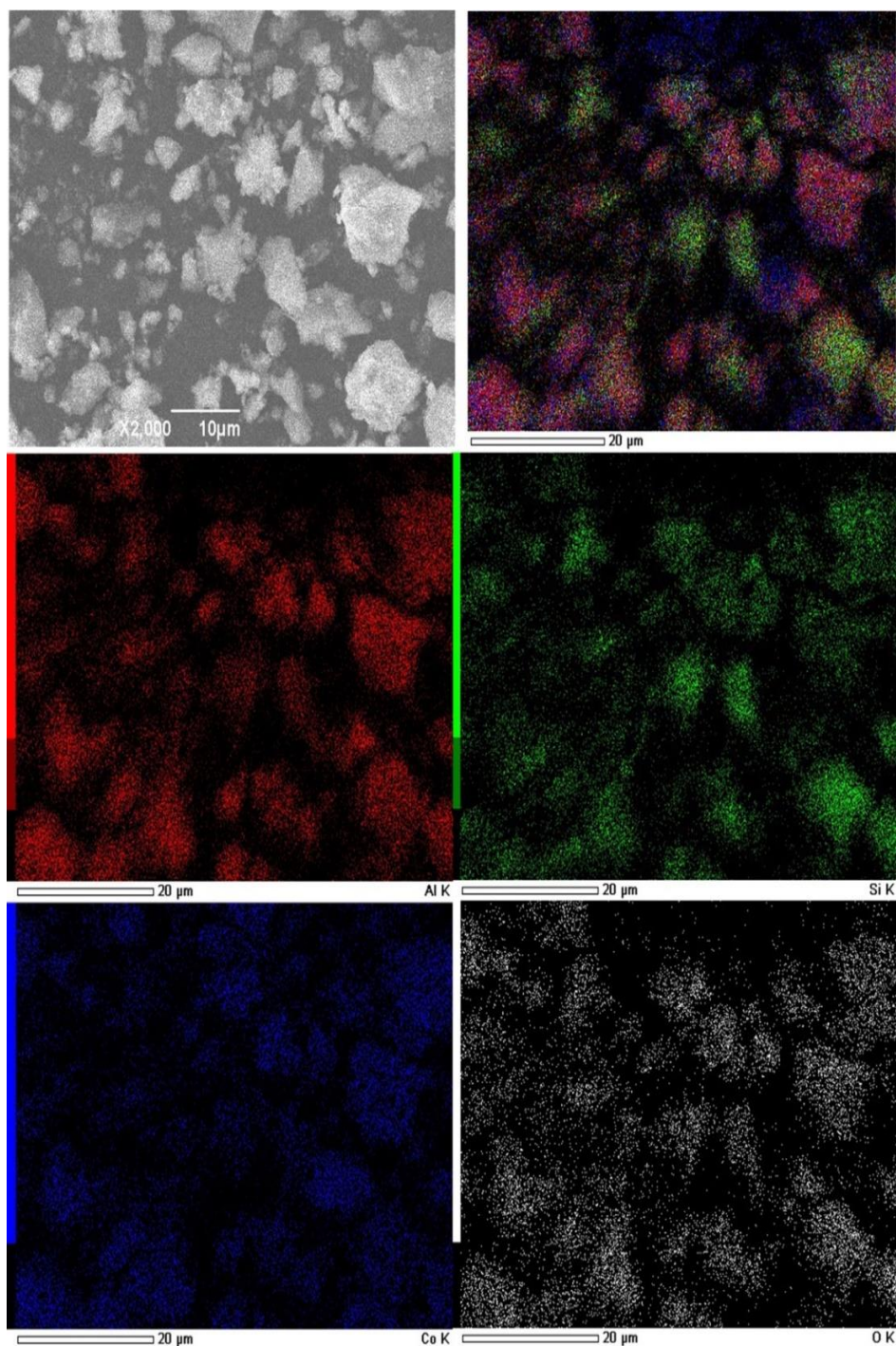


Рисунок 60 – СЭМ изображения и элементные карты $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$, обжиг при $1000\text{ }^\circ\text{C}$

Для визуализации распределения кобальта в образце было получено HAADF-STEM изображение (рис. 61 а), при котором интенсивность рассеяния атомов пропорциональна квадрату атомного номера Z . Таким образом, контраст слоев, содержащих кобальт с более высоким атомным номером, будет интенсивнее. По распределению цветов на EDX-картине мы отмечаем существование областей, в которых преобладает кремний, цветоносная фаза CoAl_2O_4 в образце представлена достаточно равномерно (рис. 61 б).

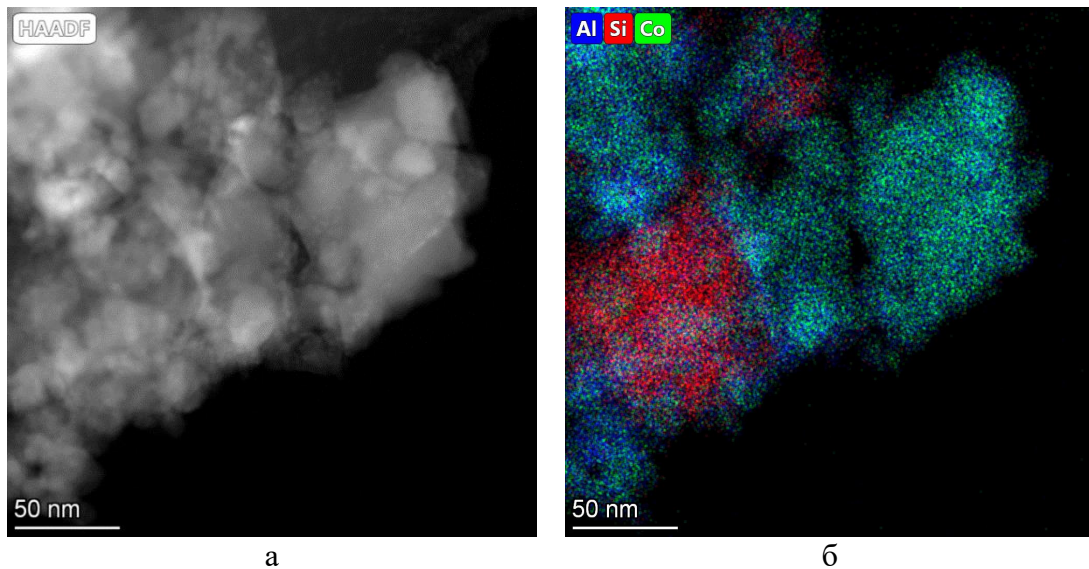


Рисунок 61 – $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ HAADF (а), элементный анализ (б)

ПЭМ-изображение образца (рис. 62а) $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ отожженного при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ показывает, что в матрице аморфной фазы SiO_2 присутствует большое количество кристаллитов, предположительно относящихся к фазе CoAl_2O_4 , размер которых варьируется от 10 до 30 нм. Анализируя данные, полученные из HRTEM изображений, мы видим, что наблюдается контраст типа «cross-lattice fringe» с двумя пересекающимися плоскостями решетки с расстояниями 0,47 и 0,28 нм (рис. 62 б), что позволяет идентифицировать фазу CoAl_2O_4 . Так, межплоскостное расстояние d_{111} (0,468 нм), d_{220} (0,286 нм), d_{422} (0,165 нм) близко к наблюдаемым на HRTEM изображений межслоевым расстояниям 0,47 нм, 0,28 нм, 0,17 нм, соответственно. FFT-изображение (рис. 62 в) позволяет расшифровать структуру с зоной $[-112]$ и подтверждает образование фазы шпинели CoAl_2O_4 (таблица 23). Кристаллографические данные этой фазы представлены в таблице 21. В кубической решетке CoAl_2O_4 угол между плоскостями с индексами $[1-11]$ и $[220]$ составляет $90\text{ }^\circ\text{C}$. Это также подтверждается данными FFT картины (рис. 62 в). Таким образом, на HRTEM изображении виден полосчатый контраст с межплоскостным расстоянием характерным фазе CoAl_2O_4 (пространственная группа $Fd-3m$, PDF № 82–2239) в окружении аморфной фазы SiO_2 .

Таблица 23 – Кристаллографические данные CoAl_2O_4

<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å(экспер)	<i>d</i> , Å (PDF №82–2239)
111	4,75	4,68
220	2,87	2,86
311	2,42	2,44
422	1,75	1,65

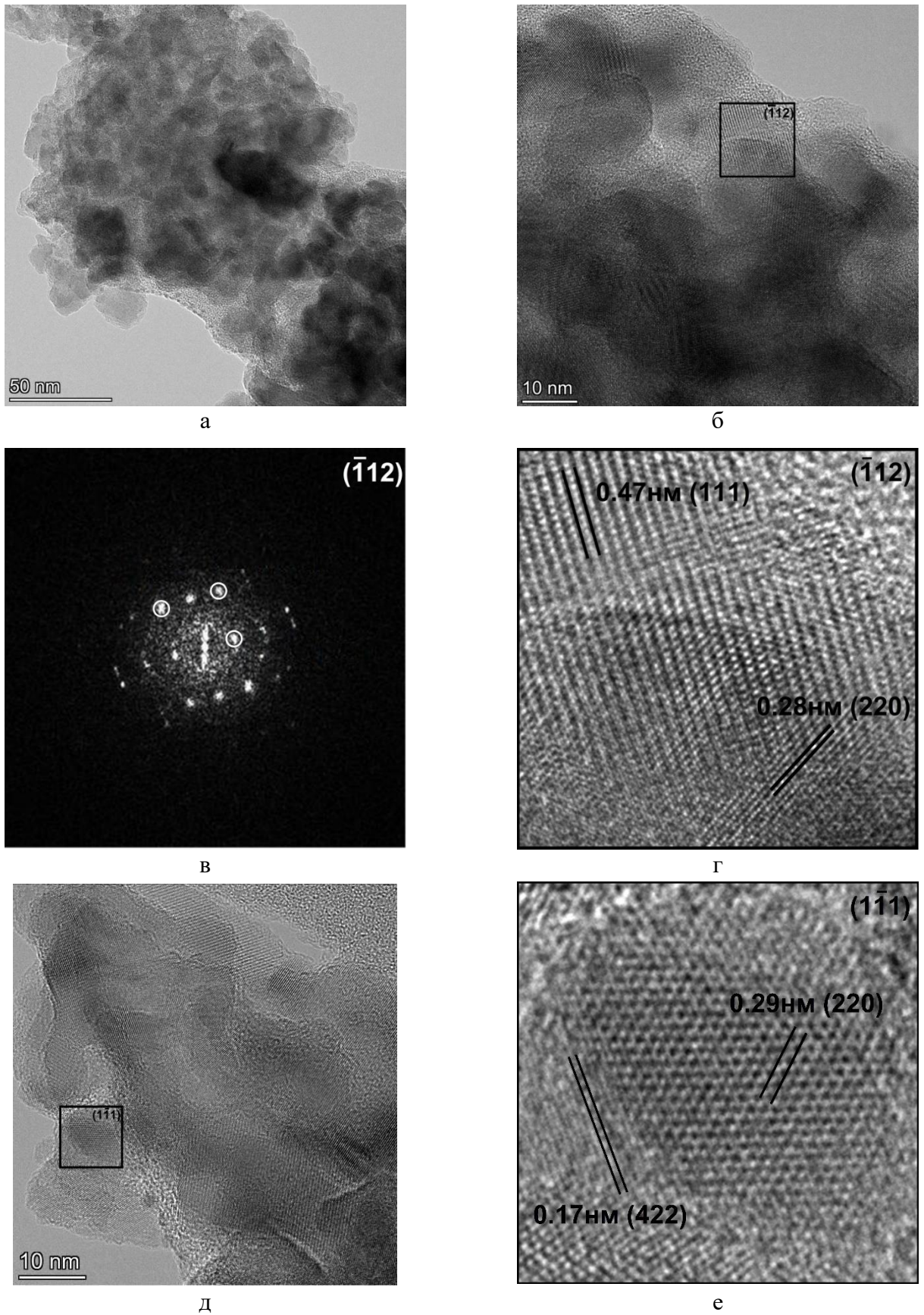


Рисунок 62 – Высокорастворяющие электронно-микроскопические изображения (HRTEM) $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (а, б, д), FFT-картина выделенной области с осью зоны $(\bar{1}12)$ (в), увеличение выделенных областей с осью зоны $(\bar{1}12)$ (г) и $(1\bar{1}1)$ (е)

Синий цвет образца $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ характеризуется поглощением видимого света в диапазоне от 500 до 700 нм с минимумами при $\lambda = 545, 580$ и 630 нм, которые относятся к спин-разрешенным электронным переходам ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ ионов $\text{Co}^{2+} (d^7)$ [229]. Небольшой эффект при $\lambda = 480$ нм также соответствует кривой CoAl_2O_4 пигмента синего кобальта [230]. Разница в температуре обжига 50 °С приводит к небольшому различию в оттенке синего цвета. Несмотря на одинаковую форму спектров диффузионного отражения (рис. 63), оптический спектр образца, отожженного при более высокой температуре 1050 °С, отличается более высокой интенсивностью. Полученное из спектров диффузного отражения графическое изображение цветности (цветовой график) в системе CIE 1931 (рис. 63б) подтверждает смещение координат цвета образцов $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ с повышением температуры в синюю сторону. Значения координат изменяются от $x = 0,16; y = 0,237$ до $x = 0,158; y = 0,176$ для образцов, полученных при 1000 °С и 1050 °С. Контроль температуры обжига может позволить легко воспроизводить или изменять цветовые характеристики в соответствии с запросами. Присутствие SiO_2 в образцах не будет оказывать существенного влияния на координаты цвета, а только на его интенсивность/насыщенность.

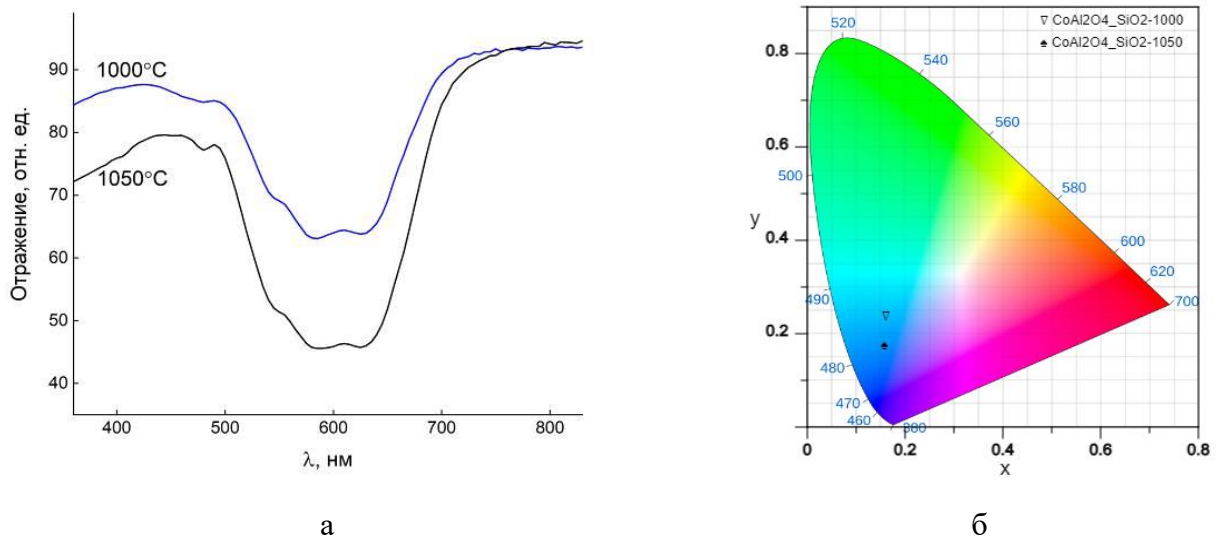


Рисунок – 63 Спектры диффузного отражения (а) и диаграмма CIE 1931 (б) образцов $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$, полученных при температурах: ∇ – 1000 °С и \spadesuit – 1050 °С

Полученные материалы на основе кремнезема имеют сиреневый $\text{Co}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$ и ярко-синий цвета $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ и могут быть использованы в качестве красящих наполнителей в керамической промышленности.

4.3 Синтез и свойства натрийхромового силиката

Натрийхромовый силикат изумрудно-зеленого цвета, характеризующийся термической устойчивостью и малой токсичностью, был получен пропиткой кремнегеля раствором бихромата натрия $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с последующими сушкой и обжигом. Без учета промежуточных взаимодействий образование $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ согласно ΔG^0 реакции 4.1 термодинамически вероятно уже при температуре 750 К (таблица 24). Однако даже после 4-х часового обжига при 900 °С/1173 К коричневый оттенок прекурсора полностью не исчез (рис. 64а). Насыщенный изумрудно-зеленый оттенок образца был достигнут после обжига при 1000 °С в течение 2 часов. СЭМ-изображение подтверждает появление в продукте при температуре 900 °С слоистых частиц и их осколков. Содержание элементов по данным EDX-анализа по поверхности СЭМ-изображения (рис. 64б) близко составу $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ (таблица 25).

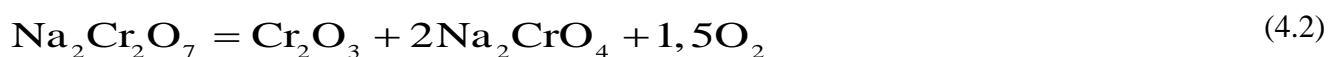
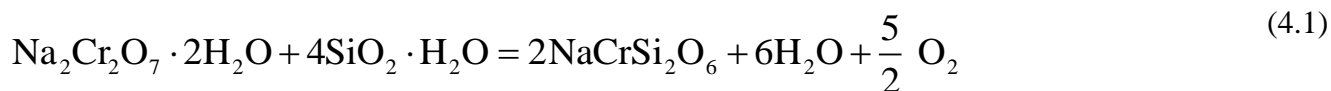


Таблица 24 – Изменение энергии Гиббса для реакции 4.1

Температура, К	298	500	750	1000	1500
ΔG^0 , кДж/моль	21,8	6,70	-6,3	-14,7	-28,9

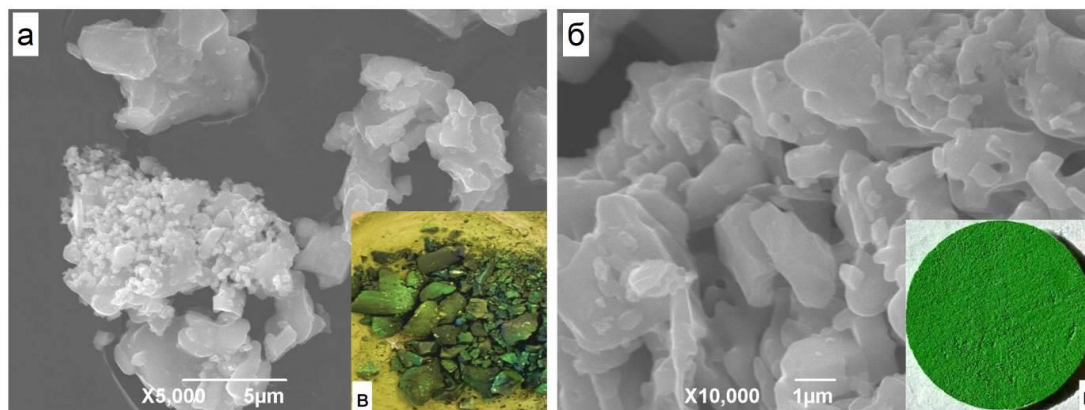


Рисунок 64 – СЭМ-изображения и фотографии образцов $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$, полученных при температурах обжига 900 °С (а, в) и 1000 °С (б, г)

Таблица 25 – Результаты EDX-анализа $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$, 1000 °С (рис. 64б)

Элемент	Эксп., масс. %	Теор., масс. %
O	44,95	47,5
Na	7,33	8,4
Cr	24,33	21,33
Si	34,4	29,6

По данным РФА (рис. 65) после обжига при 300 °С пропитанного кремнезема на фоне аморфного гало идентифицируется только фаза $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, а при 900 °С обнаруживаются рефлексы Na_2CrO_4 , Cr_2O_3 , кварца SiO_2 в присутствии небольшого количества $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$. Образование по реакции 4.2 Na_2CrO_4 , имеющего температуру плавления 792 °С [231], может ускорять плавление и силиката натрия, облегчая синтез $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$. С увеличением температуры до 1000 °С интенсивности рефлексов $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ и SiO_2 растут, а Cr_2O_3 исчезают. Поскольку при 1070 °С уже начинается разложение $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ [232], то более эффективно будет использовать увеличение продолжительности обжига при 850–900 °С до нескольких суток.

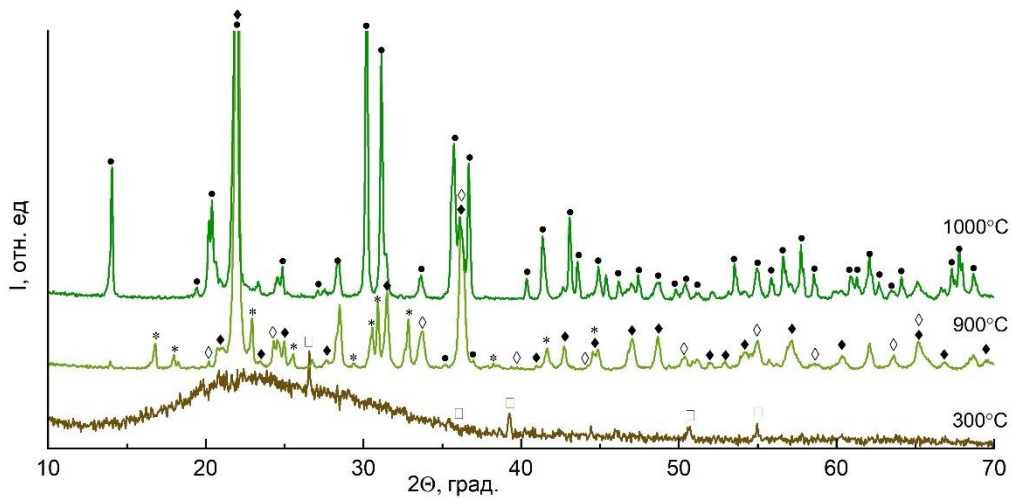


Рисунок 65 – РФА образцов, обожженных при температурах (°С): 300 (а), 900 (б) и 1000 (с); фазы: (•) $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$, (*) Na_2CrO_4 , (◇) Cr_2O_3 , (□) $\alpha\text{-SiO}_2$, (◆) $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

Особенностью ИК-спектра (рис. 66а) $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ (1000 °С) является расщепление широкой полосы 930–1200 cm^{-1} асимметричных и симметричных колебаний связей O-Si-O и Si-O-Si , что характерно для высокополимеризованных (цепочечных) силикатов. Моды колебаний Si-O-Si кольцевых структур с периодом повторяемости из трех тетраэдров [Si_3O_9], подобно волластониту, проявляются полосами 795, 745 и 655 cm^{-1} . Из кольцевых сочленений складывается как структура каркасных, так и ленточных силикатов, в том числе космохлора $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ (рис. 66б) [233]. Проявляются и колебания связей Cr-O (590 и 870 cm^{-1}).

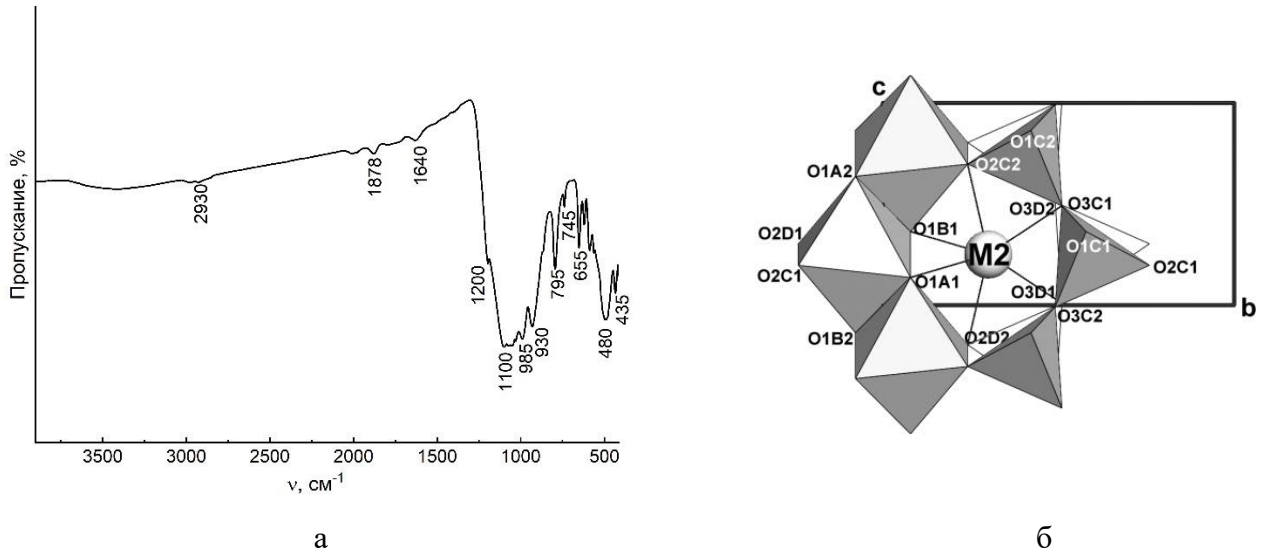


Рисунок 66 – ИК-спектр (а) и (б) проекция структуры $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ вдоль оси a [233]; Na=M2, CrO_6 и SiO_4 изображены в виде многогранников

Образец $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ имеет изотерму типа IV с петлей гистерезиса типа H1 и широкое распределение пор по размеру (рис. 67) с межчастичной пористостью. Удельная площадь поверхности порошка составляет $1,3 \text{ м}^2/\text{г}$, общий объем пор – $0,0002 \text{ см}^3/\text{г}$.

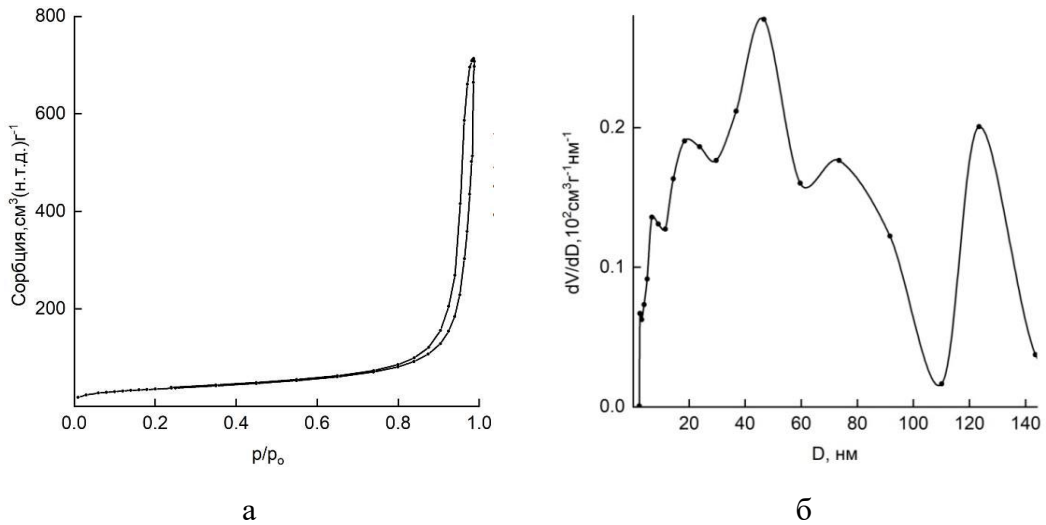


Рисунок 67 – Изотермы адсорбции/десорбции N_2 (а) и кривые распределения пор $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ (б)

В видимой области спектр $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ (рис. 68а) имеет два широких пика при $\lambda = 450\text{--}470$ и $650\text{--}670$ нм спин-разрешенных электронных переходов ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ и ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ иона Cr^{3+} в октаэдрической координации [229, 234]. Рассчитанные по спектрам диффузного отражения координаты цветности в системе CIE 1931 составили $x = 0,269$; $y = 0,383$ (рис. 68б).

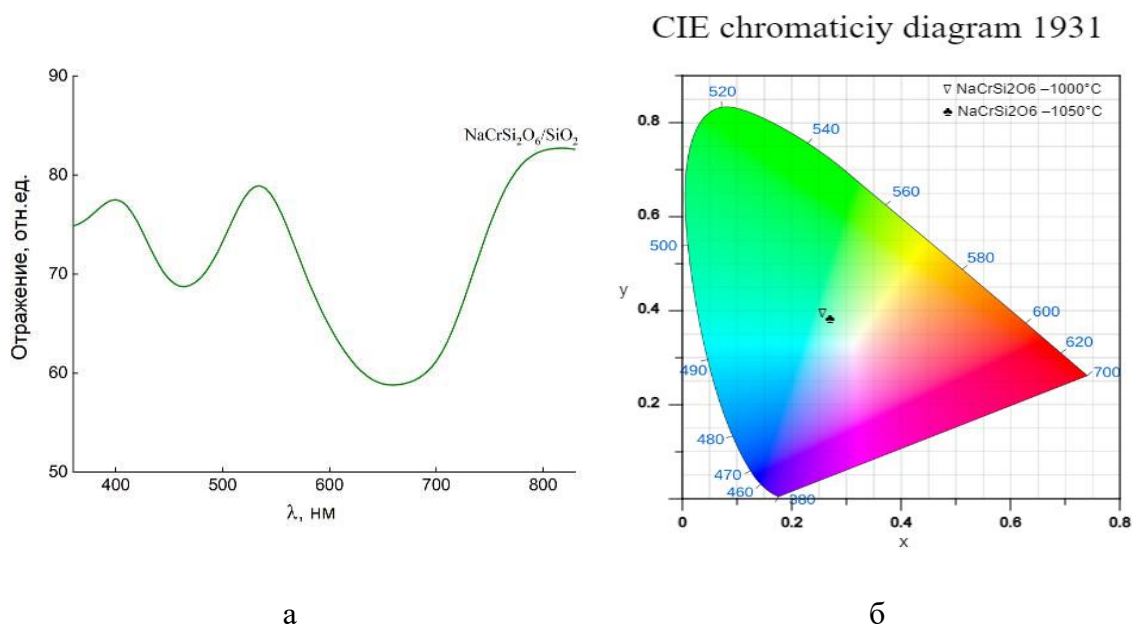


Рисунок – 68 Спектр диффузного отражения (а) и (б) диаграмма CIE 1931 $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$

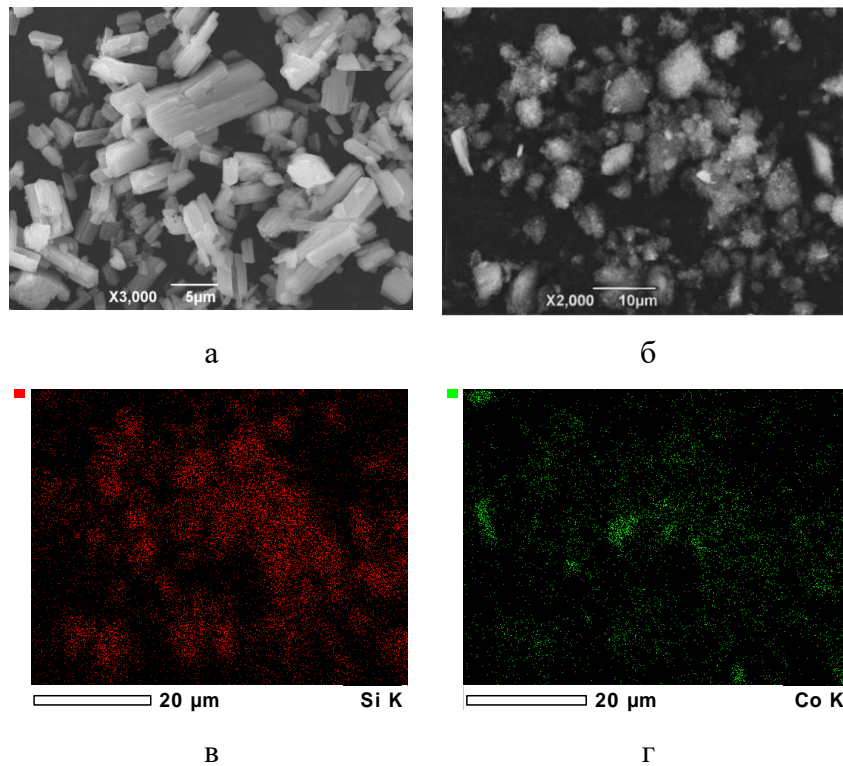
4.4 Получение гидросиликата кобальта

Для синтеза гидросиликатов (слоистых, нанотрубок, наносвистков) с использованием аморфного кремнезема в последнее время все чаще используют гидротермальный метод. Степень кристалличности таких образцов остается невысокой, что позволяет предположить наличие многочисленных дефектов их кристаллической решетки. Большую роль для фотокаталитически активных материалов имеют характерные для аморфного кремнезема мезопористость и развитая поверхность, которые не будут существенно изменяться в мягких гидротермальных условиях. При варьировании молярного отношения (МО) $\text{Co}:\text{Si} = (0,001-0,5):1$ в соответствии с методикой 2.2.4 были получены материалы на основе кремнезема SiO_2/Co , сохраняющие текстурные характеристики кремнезема и содержащие в качестве активного компонента гидросиликат кобальта $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$, а также рассмотрены фотокаталитические свойства. Некоторые составы и характеристика поверхности образцов гидротермального синтеза (ГТ), механических смесей (МХ-синтез) из оксидов Co_3O_4 и SiO_2 аналогичных составов и исходных оксидов представлены в таблице 26.

Таблица 26 – Обозначение, состав, метод синтеза и свойства образцов SiO₂/Co

Образец	MO Co:Si	Метод синтеза	S _{уд.} , м ² /г	S _{пор.} , м ² /г	V _{пор.} , см ³ /г
S1	SiO ₂	Гидролиз р-ра NH ₄ SiF ₆	234,5	0,02	49,7
S2	0,5:1	МХ	115,9	2,2	0,8
S3	0,01:1	МХ	161,1	1,6	0,9
S4	0,5:1	ГТ	118,6	14,5	0,005
S5	0,01:1	ГТ	135,6	9,3	0,005
S6	0,001:1	ГТ	189,0	8,4	0,005

По данным СЭМ слоистые «бруски» частиц исходного Co₃O₄ (рис. 69), полученного прокалкой оксалата кобальта, полностью разрушаются во время МХ-синтеза. EDX-картирование по поверхности СЭМ-изображения образца S2 (Co:Si = 0,5:1) показывает композиционный контраст, обусловленный различным содержанием кобальта и кремния в соответствующих фазах Co₃O₄ и SiO₂ (рис. 69), а EDX-анализ подтверждает наличие компонентов (без учета кислорода) в заданных соотношениях: Si 52,1 ат. % и Co 47,9 ат. %.

Рисунок 69 – СЭМ изображения Co₃O₄ (а) и образца S2 (б) с EDX-картами Si (в) и Co (г)

В отличие от других продуктов ГТ-синтеза, для которых основной фазой является аморфный SiO_2 с характерным гало в области углов θ 20–30°, дифрактограмма образца S4 с наибольшим содержанием кобальта ($\text{Co}:\text{Si}=0,5:1$) содержит три широких максимума, подтверждающая образование фазы гидросиликата кобальта $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ и указывая на низкую ее кристалличность (рис. 70) [209]. EDX-картирование (рис. 71) по поверхности СЭМ-изображения образца S4, показывает более равномерное распределение элементов в количестве (без учета кислорода) 42,3 ат. % Si и 57,7 ат. % Co.

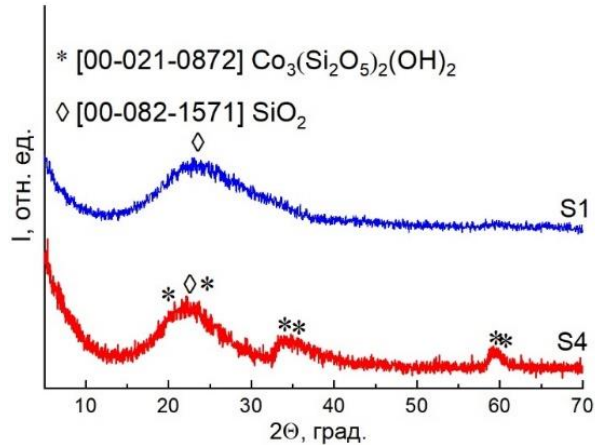


Рисунок 70 – Дифрактограммы продуктов ГТ синтеза – образцов S6 и S4

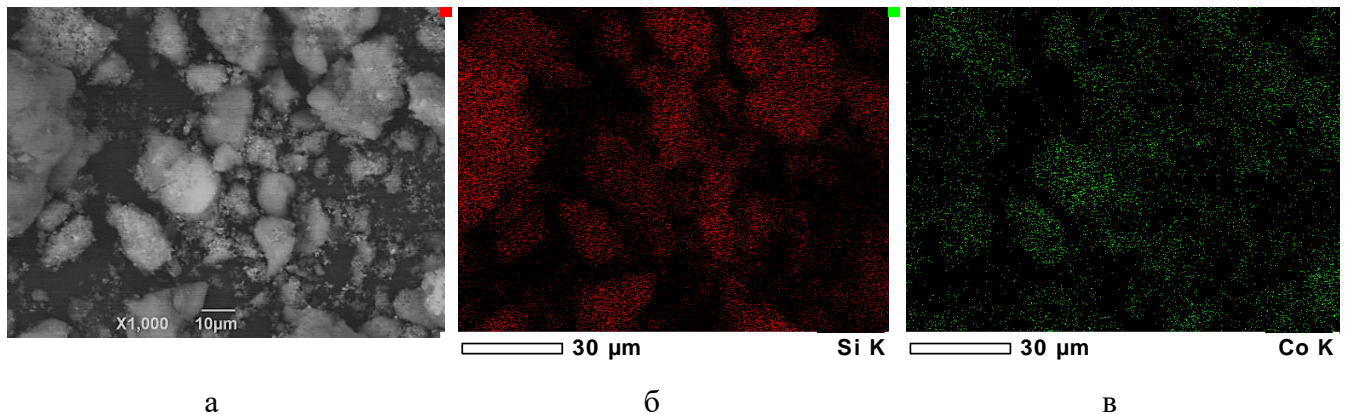


Рисунок 71 – СЭМ изображение образца S4 (а) с EDX-картами Si (б) и Co (в)

ПЭМ-изображение образца S5 ($\text{MO Co}:\text{Si} = 0,01:1$) показывает, что в матрице частиц аморфной фазы кремнезема присутствуют слоистые ламели длиной 20–50 нм и толщиной ~5 нм (рис. 72 а–г). Наблюдается полосчатый контраст типа “lattice fringe” (изображение плоскостей решетки) с межслоевым расстоянием в диапазоне 0,29–0,34 нм (Рис. 72 г). Здесь же на in-side (с боку) изображениях видно, что в самом слое присутствует периодичность с расстоянием 0,44–0,45 нм (рис. 72 г). Это подтверждается top-изображением слоя, где наблюдается контраст типа «cross-lattice fringe» с двумя пересекающимися плоскостями

решетки с расстояниями 0,44 и 0,22 нм. Анализируя структурные данные, полученные из HRTEM изображений (рис. 72 а–е), находим, что они могут интерпретироваться структурой $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$, но проявляющей значительные искажения и слабое упорядочение.

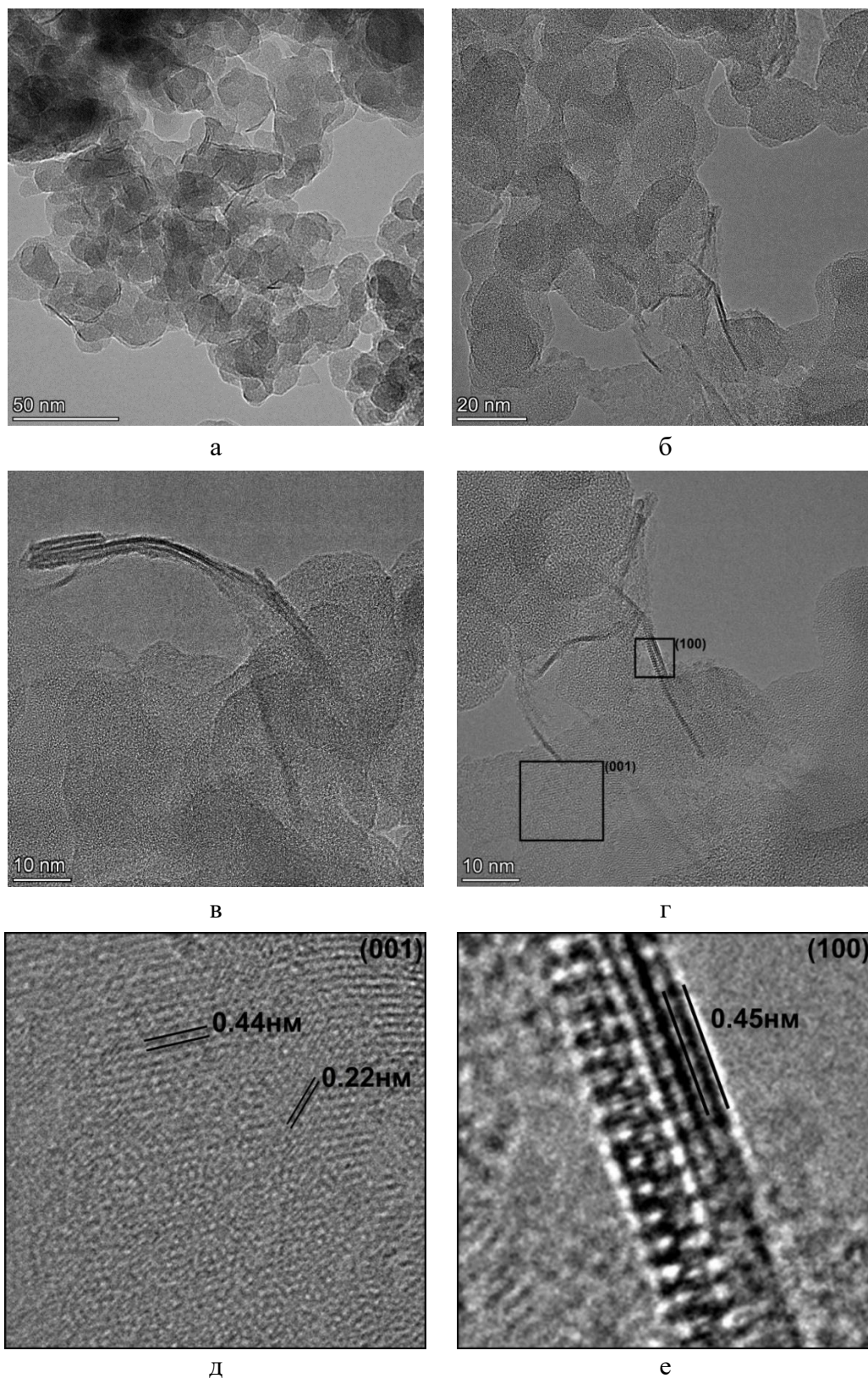


Рисунок 72 – ПЭМ – изображение образца S5, $\text{MO Co:Si} = 0,01:1$ (а), высокоразрешающие электронно-микроскопические изображения (HRTEM) (б, в), увеличение выделенных областей с ориентациями вдоль направлений [001] (top-изображение) (д) и [100] (in-side изображение) (е)

Кристаллографические данные этой фазы представлены в таблице 27. Так, межплоскостное расстояние d_{003} (0,315 нм) близко к наблюдаемым на HRTEM изображениях межслоевым расстояниям 0,29–0,34 нм, а межплоскостные расстояния d_{020} (0,458 нм) и d_{200} (0,265 нм) к расстояниям в самом слое 0,44–0,45 нм и 0,22 нм. Слабая упорядоченность фазы $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ проявляется также в отсутствии упорядочения плоскостей типа (00*l*) и межплоскостных расстояний типа d_{001} (0,947 нм). Таким образом, на HRTEM изображениях видны ламели $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ с ориентациями вдоль направлений [001] (top-изображение) и [100] (in-side изображение).

Таблица 27 – Кристаллографические данные фазы $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$

<i>hkl</i>	$2\theta^\circ$	<i>d</i> , Å(экспер.)	<i>d</i> , Å (JCPDS № 21–0781)
001	9,3	9,46	9,47
020	19,4	4,4–4,5	4,58
003	28,3	2,9–3,4	3,15
200	33,8	2,2	2,65

При увеличении содержания кобальта (образец S4) на HRTEM изображениях наблюдается большее число ламелей, характерных для фазы $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$, и увеличивается число слоев типа (00*l*), упакованных в ламели (рис. 73 а, б). На изображениях можно обнаружить межслоевое расстояние не только типа d_{003} (0,315 нм), но и расстояния, близкие к межплоскостному d_{001} (0,947 нм) для $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$. Это подтверждается данными FFT картин (рис. 73 в). Можно отметить, что слои, упакованные в ламели изогнуты, повторяют форму ламели, и вероятно имеют значительные упругие искажения. HAADF-STEM изображение (рис. 73 г) демонстрирует ~10 слоев фазы $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ с межслоевым расстоянием 0,946 нм, близким к межплоскостному 0,947 нм (d_{001}) (PDF № 21–0781).

Картирование по поверхности изображения показывает наличие трех элементов O, Si и Co, а также существование областей с повышенным содержанием кобальта, соответствующих более ярким областям в местах скопления слоев $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ (рис. 74).

Методом ИК-спектроскопии установлено уширение полосы колебания Co–O около 660 см^{-1} , снижение интенсивности колебания Si–O–Si 800 см^{-1} (конденсированное состояние SiO_2), расщепление полосы $\nu_{\text{as}}[\text{SiO}_4]^{4-}$ при 1085 см^{-1} с появлением плеча 1035 см^{-1} , отражающим колебания силанольных групп и связей Si–O–Co, а также появление отдельной полосы OH[–]-группы около 3700 см^{-1} , что может говорить о существовании гидроксосиликата кобальта $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ в образце S4 (рис. 75). В остальных спектрах подобно спектру кремнезема воспроизводится набор колебаний тетраэдра $[\text{SiO}_4]^{4-}$ при $1000\text{–}1200\text{ см}^{-1}$

(валентные), $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ (мостиковые), $\sim 470\text{ cm}^{-1}$ (деформационные). Спектр образца S2 этого же состава (МХ-синтез) представляет собой наложение спектров двух оксидов с четкими полосами при 560 и 660 cm^{-1} связи Co–O.

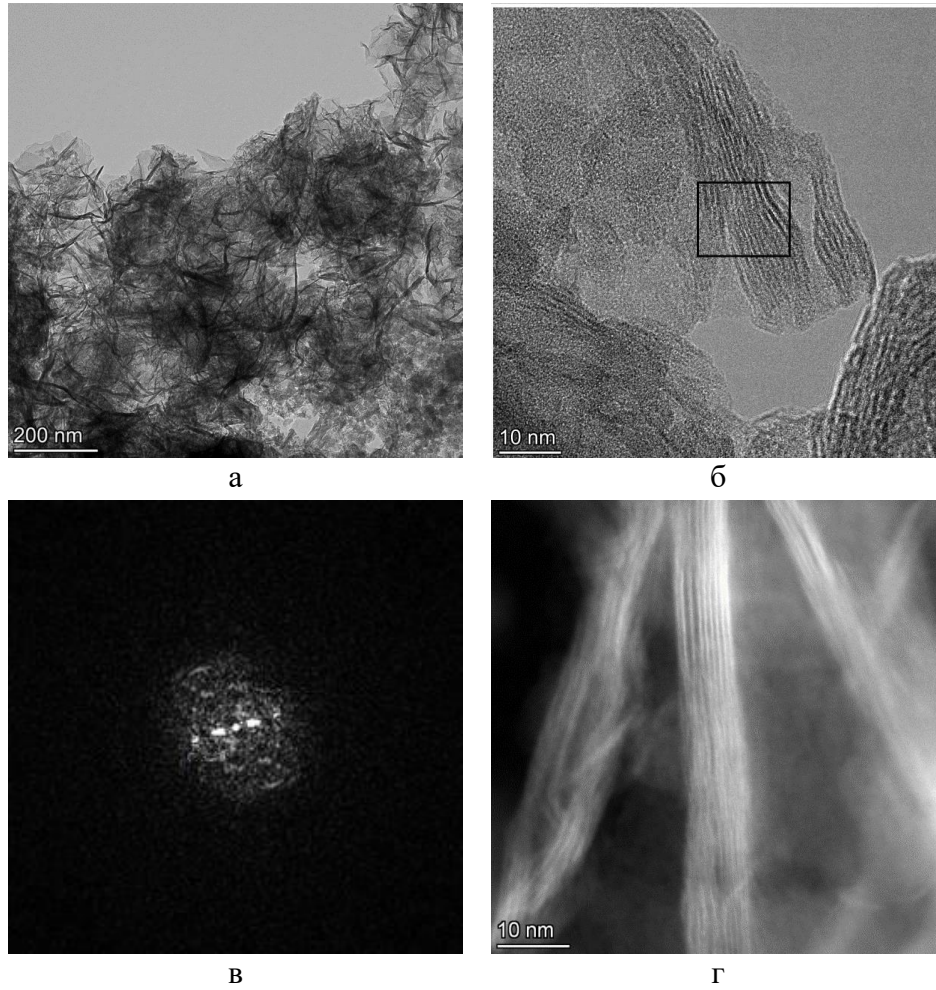


Рисунок 73 – ПЭМ-изображение образца S4 (а), высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение, содержащее слои $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ и аморфную компоненты (б), FFT-картина выделенной области (в), HAADF (г)

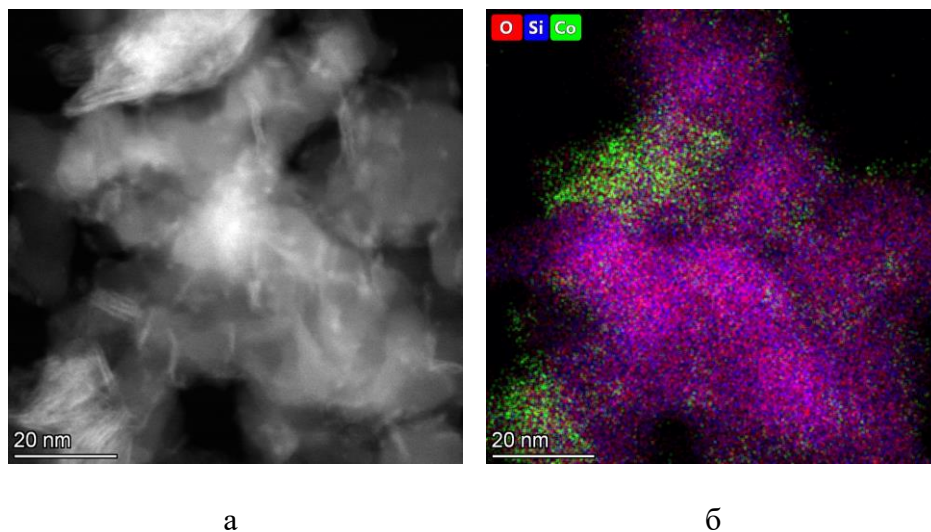


Рисунок 74 – ПЭМ-изображение в режиме кольцевого сканирования в темном поле (а) и (б) элементное картирование образца S4

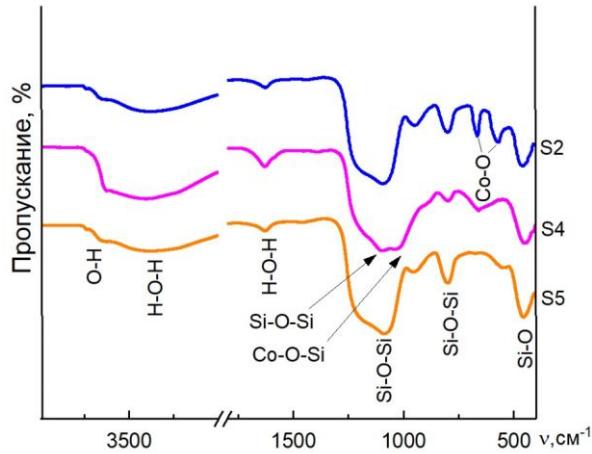


Рисунок 75 – ИК-спектры образцов SiO_2/Co с разным МО $\text{Co}:\text{Si}$ МХ-синтеза (1:1) S2 и ГТ-синтеза (0,5:1) S4 и (0,01:1) S5

Для оценки химического состава поверхности и валентного состояния кобальта в образце S5 ($\text{Co}:\text{Si}=0,01:1$) с относительно невысоким содержанием $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ в матрице кремнезема использовали метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Обзорный РФЭС-спектр образца S5 (рис. 76) содержит характерные пики основных и валентных уровней $\text{O}1s$, $\text{Co}2p$, $\text{Co}3p$ и $\text{Si}2p$ основных элементов, а также максимумы соответствующих орбитальных пиков. Главный максимум $\text{C}1s$ $E = 285,0$ эВ происходит от естественного углеводородного загрязнения всегда присутствующего при регистрации спектров. Разложение спектра орбитального уровня кислорода $\text{O}1s$ позволяет выделить две составляющие с максимумом энергии связи $E = 532,5$ эВ подтверждает существование связи $\text{Si}-\text{O}$, заметное плечо с максимумом $E = 530,3$ эВ свидетельствует об образовании связи $\text{Co}-\text{O}$ [236]. В спектре $\text{Co}2p$ спин-орбитальное расщепление (с величиной 15,8 эВ) на две основные компоненты при 781,8 эВ ($\text{Co}2p_{3/2}$) и 797,6 эВ ($\text{Co}2p_{1/2}$), наличие интенсивных сателлитных пиков 786,7 и 803,4 эВ характерно для состояния Co^{2+} [237]. Не обнаружено пиков в районе 780 эВ, что указывает на отсутствие фаз Co_2O_3 или Co_3O_4 , содержащих Co^{3+} .

Спектр орбитальных уровней $\text{Co}3p$ состоит из асимметричной уширенной линии при $E = 61$ эВ и также соответствует оксидам Co^{2+} . Для $\text{Si}2p$ -спектра характерно проявление одного ярко выраженного максимума с $E = 103,4$ эВ соответствующей связи $\text{Si}-\text{O}$ оксида кремния [238, 239]. Оценка соотношения кремния и кобальта в образце, проведенная по площадям пиков (рис. 76 в) показала, что $\text{Co}/\text{Si}=0,214$ ат. %.

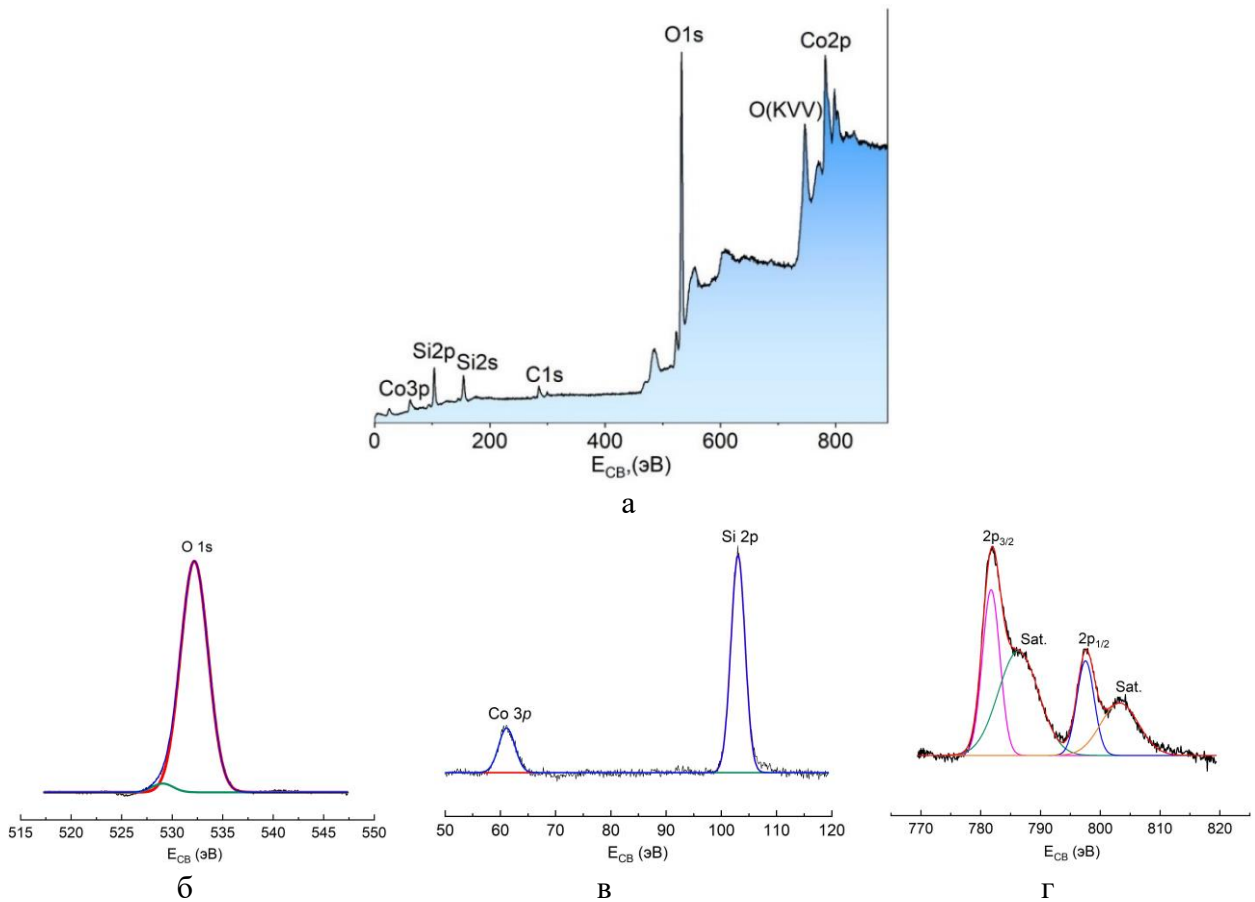
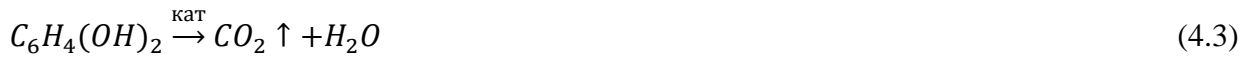


Рисунок 76 – РФЭ-спектры S5: обзорный (а) и внутренних электронных уровней O1s (б), Si 2p, Co3p (в) и Co2p(г)

Согласно данным таблицы 27 с увеличением количества $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ в образцах SiO_2/Co происходит снижение $S_{\text{уд.пов.}}$ по сравнению с исходным SiO_2 , но все же она остается достаточно высокой и составляет $118 \text{ м}^2/\text{г}$ при максимальном МО $\text{Co}:\text{Si}=0,5:1$ в S4. Введение и равномерное распределение активного элемента на развитой поверхности кремнезема является одним из способов модификации его свойств, в частности фотокаталитических. Каталитическая реакция обычно протекает с участием поверхности твердого катализатора или обусловлена активацией молекул реагентов при взаимодействии с поверхностью. Чем более развита поверхность, тем больше будет активных центров.

Известно, что ширина запрещенной зоны Co_3O_4 одна из самых низких и составляет 1,4–1,8 эВ, в то время как чистый SiO_2 является широкозонным полупроводником с 4,8 эВ. Появление гидроксильных групп в ГТ-образцах SiO_2/Co как на поверхности SiO_2 , так и в составе $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$, способствуя возрастанию адсорбции органических веществ и их доставки к фотокаталитически активным центрам, могут увеличивать положительный эффект катализа. Поэтому далее материалы SiO_2/Co ГТ-синтеза, содержащие ионы кобальта в виде $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$, были протестированы в реакции окисления бензол–1,4–диола (гидрохинона) (ур. 4.3) в водных растворах при облучении в синем или УФ диапазонах в сопоставлении с МХ смесями, содержащими Co_3O_4 . Гидрохинон (производное бензола) был выбран вследствие его

более высокой стойкости по сравнению широко используемыми для каталитических тестов окрашенными индикаторами.



Результаты показали, что под действием УФ-излучения образцы SiO_2/Co проявляют активность, в то время как под действием синего света ($\lambda=460$ нм) они оказались фотокаталитически не активными. Как и ожидалось, максимальная степень фотоокисления гидрохинона (ГХ) за 15 часов наблюдается на чистом оксиде Co_3O_4 (рис. 77). Причем она остается практически постоянной в течение двух циклов окисления новых порций раствора ГХ одним и тем же образцом. МХ-смесь образца S2 ($Co:Si=0,5:1$) ведет себя подобно Co_3O_4 , но с меньшей эффективностью. МХ-образец S3, содержащий 99% SiO_2 , практически воспроизводит поведение матрицы – кремнезема.

Сравнивая эффективность фотоокисления на МХ-смесях и ГТ-образцах, содержащих соединение $Co_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$, отмечена более стабильная работа последних. Это видно по значениям степени разложения ГХ в трех последовательных циклах. Активность SiO_2/Co , содержащих $Co_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$, выше на треть активности кремнезема и относительно стабильна в 2-х циклах окисления, лишь немного уменьшаясь в 3-ем цикле. Особенно необходимо отметить образец S5 с МО $Co:Si=0,01:1$, который показывает лучшую стабильность и меньшее снижение активности в 3-ем цикле. Невысокое содержание кобальта в более эффективном образце S5 с МО $Co:Si=0,01:1$ в виде соединения $Co_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$ является положительным фактом для снижения расхода достаточно дорогостоящего и токсичного металла.

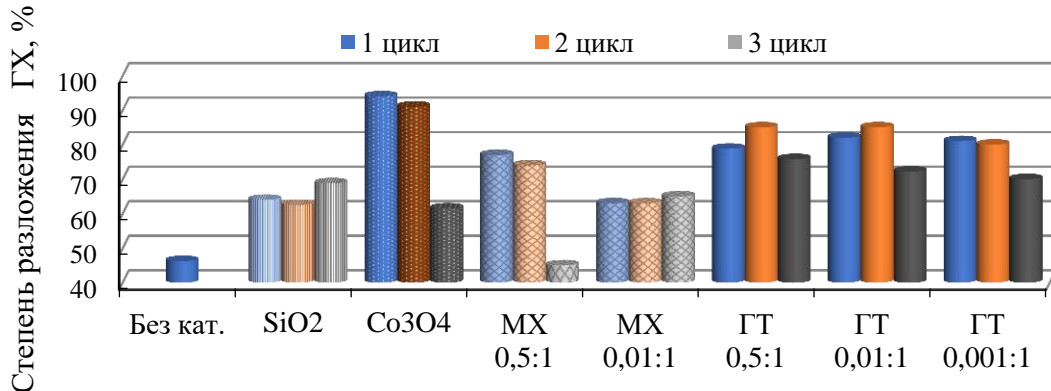
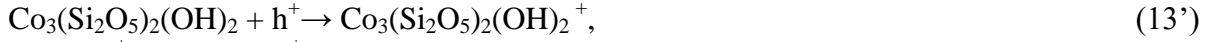


Рисунок 77 – Фотоокисление ГХ за 15 часов облучения и при циклировании

Предположительно под действием УФ-излучения фотоиндуцированные электроны в цикле изменения валентности Co^{2+}/Co^{3+} переходят в зону проводимости и приводят к образованию дырки в валентной зоне полупроводника. В зоне проводимости происходит восстановление кислорода до высокоактивного окислительного радикала $\bullet O_2^-$ на поверхности, которая сама по себе является высокоактивной благодаря наличию силанольных групп $\equiv Si-OH$

и появлению связей $-\text{Co}-\text{OH}^+$, как показано в уравнениях реакций 13–18, приведенных ниже. В результате продолжительность жизни фотоиндуцированных дырок повышается, и электронно-дырочные пары эффективно разделяются. В водной среде положительно заряженные дырки окисляют органические вещества напрямую или через окисление воды и образование радикалов $\bullet\text{OH}$.



Таким образом, присутствие гидроксосиликата кобальта, равномерно распределенного и прочно удерживаемого в кремнекислородном каркасе, увеличивает количество активных центров, а повышенная сорбционная способность высокодисперсного кремнезема позволяет удерживать органические вещества вблизи поверхности до их разложения. Отсутствие гидроксильных групп соединения в МХ-образцах и присутствие частиц Co_3O_4 в отдельных зонах матрицы кремнезема оказалось менее эффективным в исследуемом процессе гетерогенного фотокатализа.

На основе кинетических кривых с использованием уравнения необратимой реакции 1-го порядка рассчитаны значения констант скорости окисления ГХ и времени полупревращения ГХ: $k_s t = -\ln(C_t/C_0)$, (4.4)

где C_0 , C_t , k_s и t – начальные концентрации после темновой адсорбции, остаточная концентрация при определенном времени облучения, кинетическая константа реакции и время светового облучения, соответственно. Полученные данные (таблица 28) показывают, что окислительная способность ГТ-образцов и МХ-смесей с высоким содержанием оксида кобальта в условиях УФ-облучения сопоставима с воздействием известного фотокатализатора TiO_2 (Degussa).

Таблица 28 – Значения констант скорости реакции окисления и времени полупревращения ГХ в присутствии образцов SiO_2/Co и чистых оксидов.

Образец	Метод синтеза	$k_s \times 10^5, \text{c}^{-1}$	$t_{1/2}, \text{ч}$
S3	МХ	4,21±0,57	4,6
S4	МХ	1,92±0,88	8,0
S5	ГТ	4,70±0,91	4,2
S6	ГТ	4,28±1,04	4,6
SiO_2	Гидролиз $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	1,91±0,51	8,9
Co_3O_4	Обжиг $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6,64±1,26	2,9
TiO_2 -Degussa [240]		4,37±0,65	4,9
Без катализатора	–	1,34±0,12	14,4

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4

1. Предложены составы практически важных кремнеземсодержащих материалов с использованием кремнезема, выделенного в результате гидрофторидного процесса из техногенных отходов. Определены температурно-временные параметры синтеза и некоторые практически важные характеристики. Синтез CaSiO_3 , $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$, CoSiO_3 и алюмината кобальта в матрице SiO_2 проводится путем пропитки кремнегеля, осажденного из кремнефторидного раствора, растворами солей металлов с последующим обжигом при выбранных температурах.

2. Разработан способ переработки отходов обогащения – хвостов мокрой магнитной сепарации (ХММС) с получением силиката кальция со структурой волластонита, который обеспечивает расширение номенклатуры продукции, производимой из техногенного сырья.

3. Предложен способ получения алюмината кобальта в матрице высокодисперсного кремнезема. Установлено, что температура синтеза CoAl_2O_4 из стехиометрической смеси формиатов металлов снижает температуру образования CoAl_2O_4 до $850\text{ }^\circ\text{C}$, при этом присутствие CoAl_2O_4 существенно повышает температуру образования кристобалита $\beta\text{-SiO}_2$ из кремнезема (выше $1200\text{ }^\circ\text{C}$), позволяя сохранять высокую удельную площадь поверхности. Повышение температуры обжига до $1050\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к смещению цветовых координат в системе СИЕ 1931 в более яркую область синего цвета до $x=0,158$; $y=0,176$, что перспективно для применения в качестве пигментного материала с низким содержанием кобальта.

4. Разработаны состав и способ получения материала на основе высокодисперсного кремнезема SiO_2/Co , содержащего гидроксосиликат кобальта $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$, фотокаталитически активного в реакции разложения гидрохинона при УФ-облучении. Установлено, что гидротермальным методом катионы кобальта Co^{2+} в виде слоистых наночастиц $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ могут быть эффективно закреплены и распределены в матрице сферических наночастиц аморфного кремнезема. Показано, что образцы SiO_2/Co с молярным отношением $\text{Co}:\text{Si}=(0,001\div 0,01):1$, содержащие $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ и обладающие высокой удельной поверхностью, показывают наибольшую окислительную способность, сопоставимую с воздействием фотокатализатора TiO_2 . Сохранение высокой удельной площади поверхности обеспечивает наличие большего количества поверхностных гидроксильных групп как самого кремнезема, так и гидроксосиликата кобальта для повышения каталитических характеристик материала в целом. На основе кинетических кривых с использованием уравнения необратимой реакции 1-го порядка рассчитаны константы скорости окисления ГХ и времена полупревращения ГХ. Невысокое содержание кобальта в виде $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ в наиболее каталитически эффективном образце S5 при МО $\text{Co}:\text{Si}=0,01:1$ будет способствовать снижению расхода достаточно дорогостоящего и токсичного металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе термодинамически обоснованы и экспериментально реализованы процессы вскрытия техногенных отходов гидрофторидом аммония с целью извлечения кремнезема и получения ценных кремнеземсодержащих продуктов. 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 сложных минералов при нагревании в присутствии гидрофторида аммония, а также предложить способы синтеза перспективных материалов на основе выделенного из отходов кремнезема. Выбранные условия твердофазного или гидрохимического процесса наиболее перспективны 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. Выполнено комплексное изучение процессов фазообразования при фторировании основных минералообразующих оксидов (SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO_2 , Al_2O_3 , алюмината кальция $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и минералов трех видов техногенных отходов различного происхождения с содержанием от 6,6 % до 46 % SiO_2 – отходов обогащения титаномагнетитов хвостов мокрой магнитной сепарации (ХММС), гидрохимических красных шламов с высоким (ВКШ) и более низким (НКШ) содержанием SiO_2 . Полученные экспериментальные результаты показали перспективность извлечения кремния в виде гексафторосиликата аммония как путем сублимации при нагревании с NH_4HF_2 , так и растворения при выщелачивании водными растворами NH_4HF_2 .

2. Установлено, что присутствие соединений щелочных и щелочноземельных металлов снижает температуру возгонки и разложения фтороаммонийных комплексов алюминия и железа (III). Для выделения кремнезема из изученных отходов достаточно стехиометрического соотношения сырья с реагентом при спекании. Впервые проведено кинетическое изучение гидрохимического выщелачивания кремнезема из отходов обогащения титаномагнетитов. Показано, что смешанный механизм выщелачивания кремнезема из ХММС в модели «сжимающегося ядра» лимитируется химическим взаимодействием и ограничен диффузией реагента и растворимых продуктов через слой нерастворимых продуктов, который

образуется из малорастворимых фторидов (кальция, магния) и не взаимодействовавших остатков минералов. Кажущаяся энергия активации составила $E_a^{(1)} = 16,1$ кДж/моль (в соответствии с уравнением Грея-Веддингтона) и $E_a^{(2)} = 17,9$ кДж/моль (с учетом диффузионных ограничений). При выщелачивании гидрохимических шламов одновременно с кремнеземом в растворы переходят примеси соединений железа (III), алюминия, титана и взвеси малорастворимых фторидов кальция, магния и др., что в последующем ограничивает получение чистого SiO_2 .

3. Показано, что условия гидролитического осаждения золь-гель методом определяют физико-химические свойства аморфного кремнезема, а также степень его выделения. Предложены параметры осаждения кремнегеля из кремнефторидных растворов с получением высокодисперсного аморфного кремнезема. Установлено, что содержание 98% в аморфном SiO_2 с величиной $S_{\text{уд.пов.}}$ не менее $100 \text{ м}^3/\text{г}$ достигается при медленной нейтрализации до pH 8–9 растворов с концентрацией 5–20 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Полученный SiO_2 по текстурным характеристикам (плотность 1,46–1,62 г/см³, размер частиц 10–16 нм) соответствует маркам коммерческого аэросила и «белой саже» по ГОСТ 18307–78.

4. Показано, что в аморфном SiO_2 при недостаточной промывке от маточного раствора, полученного гидрохимическим выщелачиванием техногенного сырья, присутствуют примеси Ca, Fe, Ti и Al. Поэтому спекание сырья с получением и использованием $(\text{NH}_4)\text{SiF}_6$ для подготовки кремнефторидных растворов является более эффективным способом переработки для выделения в качестве продукта чистого SiO_2 .

5. Разработаны составы и способы получения материалов с использованием выделенного из техногенных отходов высокодисперсного кремнезема. Для силикатов CaSiO_3 , $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$, CoSiO_3 и материалов на основе аморфного SiO_2 , содержащих в качестве функциональных компонентов CoAl_2O_4 и $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$, определены температурно-временные параметры синтеза, и обосновано проявление ими практически важных характеристик.

Благодарности

Выражаю глубокую признательность научному руководителю к.х.н. Пасечник Лилии Александровне, сотрудникам лаборатории №3 «Гетерогенных процессов» ИХТТ УрО РАН и соавторам за дружескую обстановку, участие и проведенные исследования.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ТКГА – трехкальциевый гидроалюминат
- БЭТ – теория полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета и Теллера
- ДТА – дифференциально-термический анализ
- РФА – рентгенофазовый анализ
- РФЭС – Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- HAADF – ПЭМ с кольцевым сканированием в темном поле при больших углах
- HRTEM – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения с коррекцией аберраций
- FFT (Fast Fourier Transformation) – 2D-быстрое преобразование Фурье
- ГФСА – гексафторсиликат аммония
- УЗ – ультразвуковая обработка
- ХММС – хвосты мокрой магнитной сепарации
- КШ – красный шлам
- НКШ – низкокремнистый красный шлам
- ВКШ – высококремнистый красный шлам
- МО – мольное отношение
- d_{cp} – средний размер частиц
- EDX-анализ – энерго-дисперсионный анализ
- К – градус Кельвина
- R – универсальная газовая постоянная
- $S_{уд}$ – удельная площадь поверхности
- T, t – температура
- τ – время
- ΔG – изменение энергии Гиббса
- $\Delta H_{x,p}$ – стандартная энтальпия образования веществ
- $\Delta S_{x,p}$ – стандартная энтропия образования веществ
- ОК РУСАЛ «БАЗ» – Объединенная компания РУСАЛ Богословский алюминиевый завод
- α – выход в долях
- ГТ – гидротермальный
- МХ – механохимический
- ССD-матрица – микросхема, использующая технологию приборов с зарядовой связью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сизяков, В.М. Состояние и проблемы развития алюминиевой промышленности России в условиях переходного периода (литературный обзор) / В.М. Сизяков // Цветные металлы. – 2000. – № 11–12. – С. 29–33.
2. Wang, M. Applications of red mud as an environmental remediation material: A review / M. Wang, X. Liu // Journal of Hazardous Materials. – 2021. – Vol. 408. – P. 3124420.
3. Корнеев, В. И. Красные шламы – свойства, складирование, применение / В. И. Корнеев, А. Г. Сусс, А. И. Цеховой – М.: Metallurgia, 1991. – 144 с.
4. Нажарова, Л. Н. Получение микрочастиц "белой сажи" из кислых золей / Л. Н. Нажарова, Д. И. Галимбекова // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 8. – С. 284–287.
5. 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.
6. Dmitriev, A. The Comprehensive utilization of red mud utilisation in blast furnace / A. Dmitriev // Recovery and Utilization of Metallurgical Solid Waste. IntechOpen. – 2018. – P. 80087.
7. Khairul, M.A. The composition, recycling and utilisation of Bayer red mud/ M.A. Khairul, J. Zanganeh, B.Moghtaderi // Resources, Conservation and Recycling. – 2019. – Vol. 141. – P. 483-498.
8. Булатов, К. В. Классификация техногенного сырья / К. В. Булатов, Г. И. Газалеева // Современные технологии переработки техногенного сырья: для специалистов горного, обогатительного и металлургического профилей, научных работников, представителей промышленных предприятий и ВУЗов / ОАО Научно-исследовательский и проектный институт обогащения и механической обработки полезных ископаемых «ОАО УРАЛМЕХАНОБР». – Екатеринбург: АО "ИПП "Уральский Рабочий", 2019. – С. 11-15.
9. Donaldson, D. Essential Readings in Light Metals. V. 1. Alumina and Bauxite. / D. Donaldson, B Raahauge. – Springer, 2017. – 1169 p.
10. Саламатов, В. И. Влияние термической обработки на вещественный состав красных шламов Богословского алюминиевого завода / В. И. Саламатов, И. В. Стерхова, В. К. Турчанинов // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2005. – Т. 1. – № 21. – С. 98-102.
11. Wang, M. Applications of red mud as an environmental remediation material: A review / M. Wang, X. Liu // Journal of Hazardous Materials. – 2021. – V. 408. –P. 124420.

12. Khairul, M.A. The composition, recycling and utilization of Bayer red mud / M.A. Khairul, J. Zanganeh, B. Moghtaderi // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2019. – Vol. 141. – P. 483-498.
13. Karimi, Z. Recycling of red mud for value-added applications: A comprehensive. Review / Z. Karimi, A. Allahverdi, M Mahinroosta // *Encycl. Renew. Sust. Mat.* – 2020. – № 2. – P. 561-570.
14. Bayca, S.U.; Kisik, H. Optimization of leaching parameters of aluminum hydroxide extraction from bauxite waste using the taguchi method / S.U. Bayca, H. Kisik // *Environ. Prog. Sustain. Energy*. – 2018. – № 37. – P. 196-202.
15. Autoclave hydrometallurgical processing of alumina production red mud/ A. V. Vaylert, I. N. Pyagay, V. L. Kozhevnikov, L.A. Pasechnik, S.P. Yatsenko // *Tsvetnye Met.* – 2014. – P. 27-31.
16. Zhong, L., Zhang, Y. Extraction of alumina and sodium oxide from red mud by a mild hydro-chemical process/ L. Zhong, Y. Zhang // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 172. – P. 1629-1634.
17. Karimi Z., Allahverdi A., Mahinroosta M. Recovery of metals from red mud using mineral acids. Proceedings of Iran international aluminum conference (IIAC 2018). April 24–25, 2018, Tehran
18. Debadatta, D., Pramanik, K. A study on chemical leaching of iron from red mud using sulphuric acid / D. Debadatta, K. Pramanik // *Res. J. Chem. Environ.* – 2013. – Vol. 17, № 7. – P. 50-56.
19. Uzun, D. Dissolution kinetics of iron and aluminium from red mud in sulphuric acid solution / D. Uzun, M. Gülfen// *Indian Journal of Chemical Technology*. – 2007. – Vol. 14. – P. 263-268.
20. Red mud treatment using oxalic acid by UV irradiation assistance/ Z.-l Yu, Z.-x. Shi, Y.-m. Chen [etc.] // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. – 2012. – Vol. 22, № 2. – P. 456-460.
21. Çengelöğlü, Y. Recovery and concentration of Al(III), Fe(III), Ti(IV), and Na(I) from red mud / Y. Çengelöğlü, E. Kir, M. Ersöz // *J. Colloid Interface Sci.* – 2001. – Vol. 244, № 2. – P. 342-346.
22. Bioleaching of heavy metals from red mud using *Aspergillus niger* / Y. Qu, B. Lian, B. Mo, C. Liu // *Hydrometallurgy*. – 2013. Vol. 136. – P. 71-77.
23. Leaching of valuable metals from red mud via batch and continuous processes by using fungi / Y. Qu, H. Li, W. Tian, X. Wang [et al.] // *Minerals Engineering*. 2015 – Vol. 81. – P. 1-4.
24. Chemical and biological leaching of aluminum from red mud / P. Vachon, R.D. Tyagi, J.C. Auclair, K.J. Wilkinson // *Environ. Sci. Technol.* – 1994. – Vol. 28, №1. – P. 26-30.
25. Xiang, Q. Low-temperature reduction of ferric iron in red mud / Q. Xiang, X. Liang, M.E. Schlesinger, J.L. Watson // *Light Metals: Proceedings of Sessions. TMS Annual Meeting (Warrendale, Pennsylvania)*. – 2001. – P. 157-162.
26. The development of red mud- a resource or a waste? / Hammond, K., Mishra, B., Apelian, D., B. Blanpain // *JOM. CR3 Communication*. – 2013. – Vol. 65. № 3. – P. 340-346.
27. Kumar, R. Utilization of iron values of red mud for metallurgical applications/ R. Kumar, J. Srivastava, P. Premchand // *Environmental and Waste Management*. – 1998. – P. 108-119.

28. Логинова, И.В. Красные шламы глиноземного производства как высокожелезистое сырье для черной металлургии / И.В. Логинова, А.А. Шопперт, А.В. Кырчиков [и др.] // *Сталь*. – 2016. – № 1. – С. 67-70.
29. Злоказов, Б.Г. Основные проблемы утилизации красных шламов / Б.Г. Злоказов, Н.С. Шморгуненко, В.А. Утков // *Цветные металлы*. – 1982. – № 3. – С. 39-40.
30. Ватолин, Н.А. Переработка некоторых отходов цветной металлургии / Н.А. Ватолин // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 1993. – № 1. – С. 337-341.
31. Упрочнение агломерата красным шламом / В.А. Утков, Н.А. Ватолин, В.В. [и др.] // *Сталь*. – 1974. – № 5. – С. 397-400.
32. Орлов, С.Н. Адсорбция ионов меди (II) из водных растворов на отходах глиноземного производства / С.Н. Орлов, К.А. Бурков, М.Ю. Скрипкин // *Журнал прикладной химии*. – 2011. – Т. 84, № 12. – С. 1946-1949.
33. Mymrin, V. Environment-friendly method of high alkaline bauxites red mud and ferrous slag utilization as an example of green chemistry / V. Mymrin, H.A. Ponte, O.F. Lopes, A.V. Vaamonde // *Green Chemistry*. – 2003. – Vol. 5. – P. 357-360.
34. Liu, W. Review on treatment and utilization of bauxite residues in China / W. Liu, J. Yang, B. Xiao // *International Journal of Mineral Processing* – 2009. – Vol. 93. – № 3-4. – P. 220-231.
35. Environmental impacts and mechanical properties of lightweight concrete containing bauxite residue (red mud) / M. Nikbin, M. Aliaghazadeh, C. Sh, A. Fathollahpour // *Journal of Cleaner Production*. – 2018. – Vol. 172. – P. 2683–2694.
36. Tsakiridis, P.E. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker / P.E. Tsakiridis, S. Agatzini-Leonardou, P. Oustadakis // *Journal of Hazardous Materials*. – 2004. – Vol. 116. – №1. – P. 103-110.
37. Wang, P.; Liu, D.-Y. Physical and Chemical Properties of Sintering Red Mud and Bayer Red Mud and the Implications for Beneficial Utilization // *Materials* 2012, 5, 1800-1810.
38. Gräfe, M. Bauxite residue issues: IV. Old obstacles and new pathways for in situ residue bioremediation / M. Grafe, C. Klauber // *Hydrometallurgy*. – 2011. – Vol. 108. – №. 1-2. – P. 46-59.
39. U.S. Geological Survey, 2023, Mineral commodity summaries 2023: U.S. Geological Survey, 210 p.
40. Kinnunen, P. H.-M. Towards circular economy in mining: Opportunities and bottlenecks for tailings valorization / P. H.-M. Kinnunen, A. H. Kaksonen // *Journal of Cleaner Production*. – 2019. – Vol. 228. – P. 153-160.
41. Дерягина, С. Э. Состояние и перспективы изменения воздействия ОАО «ЕВРАЗ Качканарский горно-обогатительный комбинат» на окружающую среду при разработке Собственно-

- Качканарского месторождения / С. Э. Дерягина, О. В. Астафьева, А.Н. Медведев // Экономика природопользования – 2013. – № 1. – С. 24-30.
42. Влох, Ю.В. Перспективы развития Качканарского горно-обогатительного комбината. // Ю. В. Влох. / Горный журнал. – 2016. – № 7. – С. 46-50.
43. Борисенко Л. Ф., Делицын Л. М., Полубабкин Е. А., Усков Е. Д. Комплексное использование титаномагнетитовых руд. – М.: Геоинформмарк, 1997. – 65 с.
44. Deng J. Optimizing iron separation and recycling from iron tailings: A synergistic approach combining reduction roasting and alkaline leaching / J. Deng, X. Ning, G. Qiu, D. Zhang, J. Chen, J. Li, Y. Liang, Y. Wang // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2023. – Vol. 11. – №3. P. 110266
45. High-temperature crystal chemistry of acmite, diopside, hedenbergite, jadeite, spodumene and ureyte / M. Cameron, S. Sueno, C. T. Prewitt, J. J. Papike // The American Mineralogist. – 1973. –Vol. 58. – P. 594-618.
46. Булатов, К.В. Современные технологии переработки техногенного сырья/ К.В. Булатов, Г.И. Газалеева. – Екатеринбург: АО "ИПП "Уральский Рабочий", 2019. – 200 с.
47. Xu, H The geopolymerisation of alumino-silicate minerals / H. Xu, J. van Deventer // International Journal of Mineral Processing. – 2000. – Vol. 59. – P. 247-266.
48. Пат. 2094374 Российская Федерация, МПК 6 C01F17/00, B09B3/00. Способ извлечения скандия из кремнийсодержащих материалов / Степанов С.И., Ильенок А.А., Чижевская С. В., Ключников М. И., Мусаев В.В.; заявитель и патентообладатель Федеральный институт промышленной собственности, отделение ВПТБ. –№ 96111651/25; заявл. 11.06.96; опубл. 27.10.97. Бюл. № 13. – 3 с. : ил.
49. Применение механоактивации для повышения извлечения скандия из трудновоскрываемого силикатного сырья / С. И. Степанов, Х. Пьей, А. В. Бояринцев [и др.] // Химическая технология. – 2017. – Т. 18. – № 10. – С. 450-455.
50. Properties of steam-cured precast concrete containing iron tailing powder / F.H. Han, S.M. Song, J.H. Liu, S. Huang // Powder Technol. – 2019. –Vol. 345. – P. 292-299.
51. Separation and purification of high-purity quartz from high-silicon iron ore tailing: An innovative strategy for comprehensive utilization of tailings resources / Y. Li, S. Li, X. Zhao, X. Pan [et al.] // Process Safety and Environmental Protection. – 2023. – Vol.169. – P. 142-148.
52. Physical-chemical processes of sustainable construction materials structure formation with iron ore processing tailings and aluminum anodizing sludge/ V. Mymrin, D. E. Pedroso, C. L. Pedroso, M. A. Avanci [et al.] // Construction and Building Materials. – 2021. – Vol. 298. – P. 123698.
53. Das, S.K. Exploitation of iron ore tailing for the development of ceramic tiles / S.K. Das, S. Kumar, P. Ramachandrarao // Waste Managment. – 2000. – Vol. 20. – № 8. – P. 725-729.

54. Iron ore tailings as catalysts for oxidation of the drug paracetamol and dyes by heterogeneous Fenton / T. M. Augusto, P. Chagas, D. L. Sangiorgio, T. C. Oliveira Mac Leod [et al.] // *Journal of Environmental Chemical Eng.* – 2018. – Vol. 6. – №. 5. – P. 6545-6553.
55. Reuse of iron ore tailings from tailings dams as pigment for sustainable paints / J. L. B. Galvao, H. D. Andrade, G. J. Brigolini [et al.] // *Journal of Cleaner Production.* – 2018. – Vol. 200. – P. 412-422.
56. Zhao, S. Utilization of iron ore tailings as fine aggregate in ultra-high-performance concrete/ S. Zhao, J. Fan, W. Sun // *Construction and Building Materials* – 2014. – Vol. 50. – P. 540-548.
57. Evaluation of the performance of iron ore waste as potential recycled aggregate for micro-surfacing type cold asphalt mixtures / F. R. A. Apaza, A. C. Rodrigues Guimares, R. Schroder, A. Vivoni // *Construction and Building Materials.* – 2021. – Vol. 266. – P. 121020.
58. Utilization of iron tailings as aggregates in paving asphalt mixture: A sustainable and eco-friendly solution for mining waste / L. Cao, J. Zhou, T. Zhou [et al.] // *Journal of Cleaner Production.* – 2022. – Vol. 375. – P. 134126.
59. Мельниченко, Е.И Фторидная переработка редкометалльных руд Дальнего Востока / Е.И. Мельниченко – Владивосток: Дальнаука, 2002. – 268 с.
60. A.J. Campbell White, C.W.F.T. Pistorius Melting curve and high-pressure polymorphism of NH_4HF_2 // *Journal Solid State Chem.* – 1972. – Vol. 4. № 2. – P. 195-198.
61. Раков, Э.Г. Фториды аммония: итоги науки и техники / Э. Г. Раков // *Журнал неорганической химии.* – 1988. – Т. 15. – С. 154.
62. Изучение процессов фторидной переработки небокситовых руд / В. С. Римкевич, А. А. Пушкин, Ю. Н. Маловицкий [и др.] // *Журнал прикладной химии.* – 2009. – Т. 82. – №. 1. – С. 8-13.
63. Dyachenko, A. Ammonium Fluorides in Mineral Processing / A. Dyachenko // *IntechOpen.* – 2022. – Vol. 80042. – P. 1-14.
64. Decomposition of diverse solid inorganic matrices with molten ammonium bifluoride salt for constituent elemental analysis / M. J. O'Hara, C. M. Kellogg, C. M. Parker [et al.] // *Chemical Geology.* – 2017. – Vol. 466. – P. 341-351.
65. Пат. 2390572 Российская Федерация, МПК С22В 34/12, 1/02, 3/04 Способ переработки кварц-лейкоксеновых концентратов / Степанов С.И., Ильенок А.А., Чижевская С. В., Ключников М. И., Мусаев В.В.; заявитель и патентообладатель Федеральный институт промышленной собственности, отделение ВПТБ. –№ 96111651/25; заявл. 11.06.96; опубл. 27.10.97. Бюл. № 13. – 3 с. : ил.
66. Пат. 2717418 Российская Федерация, МПК С22В 34/12, 3/04, 3/20 Способ переработки титансодержащего минерального сырья/ Гордиенко П. С., Пашнина Е. В., Шабалин И. А., Достовалов Д. В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учрежде-

ние науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН). – № 2019131486; заявл. 04.10.19; опубл. 23.03.20. Бюл. № 9. – 2 с.

67. Smorokov, A. A. Research of titanomagnetite concentrate decomposition by means of ammonium fluoride and ammonium hydrogen fluoride / A. A. Smorokov, A. S. Kantaev, V. A. Borisov // AIP Conference Proceedings. – 2019. – V. 2143. P. 020022 :1-7.

68. Римкевич, В.С. Фторидная технология переработки кианитовых концентратов с комплексным извлечением полезных компонентов / В. С. Римкевич, А. П. Сорокин, И. В. Гиренко // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2014. – №7. – С. 137-147.

69. Rimkevich, V. S. Integrated processing technology for calcium-bearing aluminosilicate raw / Rimkevich V. S., Sorokin A. P., Pushkin A. A., Girenko I. V. // Journal of Mining Sciences. – 2018. – V. 53. – № 4. – P. 762-770.

70. Burtsev, I. N. Application of fluoride technology for processing of off-grade aluminum raw materials/ I. N. Burtsev, I. A. Perovskiy, D. V. Kuzmin // ICAM 2019, SPEES. – 2019. – P. 1-44.

71. Kabangu, M. J. Separation of niobium and tantalum from Mozambican tantalite by ammonium bifluoride digestion and octanol solvent extraction / M. J. Kabangu, P. L. Crouse // Hydrometallurgy. – 2012. – Vol. 129-130. – P. 151-155.

72. Kemp, D. Fluorination of rare earth, thorium, and uranium oxides and phosphates from monazite: a theoretical approach / D. Kemp, A. C. Cilliers // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 1019. – P. 439-445.

73. Карелин, В. А. Фторидная технология переработки концентратов редких металлов / В. А. Карелин, А. И. Карелин. – Томск: НТЛ, 2004. – 221 с.

74. Ammonium fluoride roasting and water leaching of leucoxene concentrates to produce a high-grade titanium dioxide resource (of the Yaregskoye deposit, Timan, Russia) / I. A. Perovskiy, I. N. Burtsev, A. V. Ponaryadov, A. A. Smorokov // Hydrometallurgy. – 2022. – Vol. 210. – P. 105858.

75. Fluorination of sulphide minerals with ammonium bifluoride / N. M. Laptash, S. A. Polyshchuk, T. A. Kalacheva, E. I. Melnichenko // Journal of Fluorine Chemistry. – 1992. – Vol. 58. – № 2–3. – P. 330.

76. Нестеров, Д. П. Поведение сульфидных минералов в реакциях фторирования / Д. П. Нестеров, Н. И. Прохорова, Д. В. Макаров // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. – 2005. – № 2. – С. 167-169.

77. Dyachenko, A. N. Novel ammonium fluoride process for beryllium raw materials to produce hydroxide / Dyachenko, R. I. Kraydenko, L. N. Malytin // Minerals Engineering. – 2022. – Vol. 179. – 107439.

78. Thorat, D. D. Extraction of beryllium from Indian beryl by ammonium hydrofluoride/ D. D. Thorat, B. M. Tripathi, D. Sathiyamoorthy // Hydrometallurgy. – 2011. – V. 109. – №. 1-2. – P. 18-22.

79. Римкевич, В.С. Комплексная переработка нефелиновых концентратов гидрохимическим методом // В.С. Римкевич, А. А. Пушкин, О. В. Чурушова / Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2016. – №8. – С. 346-359.
80. Wang, Y. Fabrication and properties of amorphous silica particles by fluorination of zircon using ammonium bifluoride / Y. Wang, Y. Zhang, G. Liang, X. Zhao // Journal of Fluorine Chemistry. – 2020. – Vol. 232. – P. 109467.
81. Laptash, N.M. Ammonium oxofluorotitanates / N.M. Laptash, I.G. Maslennikova, T.A. Kaidalova // Journal of Fluorine Chemistry. – V. 99. – I. 2. – 1999. – P. 133-137.
82. Shinn, D.B. The thermal decomposition of ammonium hexafluoroferrate (II) and ammonium hexafluoroaluminate / D. B. Shinn, D.S. Crocet, H.M. Haendler // Inorg. Chem. – 1966. – V. 5. – N. 11. – P. 1927-1933.
83. Патент № 2034786 С1 Российская Федерация. МПК С01G 49/10. Способ получения трифторида железа / Н. М. Лапташ, Г. Д. Лукиянчук; заявитель Институт химии Дальневосточного отделения РАН. № 93026915/26, заявл. 28.05.1993, опубл. 10.05.1995.
84. Jie Sun, Tian Qiu, Juan Wang, Haimei Liu, Wensheng Yang Phase-transfer-based synthesis of $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ and its application as an anode material for lithium-ion batteries // Materials Letters. – V. 93. – 2013. – P. 39-41.
85. Zhanghui, H. Diperoovskite $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ /graphene nanocomposites for superior Na-ion storage/ Zhanghui H., Masayoshi F., Jisheng Z. // Sustainable Energy Fuels. – 2019. – V. 3. – P. 2828-2836.
86. R. J. Goff, C. C. Tang, J. E. Parker, F. D. Morrison, P. Lightfoot Crystallographic, magnetic and dielectric studies of the potential multiferroic cryolite $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ // Solid State Sciences. – V. 13. – I. 5. – 2011. – P. 953-958.
87. Куриленко, Л.Н. О фторировании кремнийсодержащих минералов гидрофторидом аммония/ Л.Н. Куриленко, Н.М. Лапташ, Е. Б. Меркулов, В. Ю. Глущенко // Э.Ж. Исследовано в России. – 2002. – С. 1465-1471.
88. Братишко, В.Д. Исследование взаимодействия двуокиси кремния с бифторидом аммония / В.Д. Братишко, Э.Г. Раков, Б.Н. Судариков, Ю. М. Черкасов, В.А. Куляко // Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева. – 1969. – Вып. 60. – С. 111-113.
89. Рациональная переработка кварцсодержащего сырья фторидным способом / Л. П. Демьянова, А. С. Буйновский, В. С. Римкевич, Ю. Н. Маловицкий // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 77-81.
90. Пат. 2175989 Российская Федерация С1. МПК С22В 34/12, С22В 3/20, С01G 23/04. Способ переработки фтортитан-содержащих растворов после вскрытия лопаритового и других титансодержащих концентратов для получения диоксида титана / Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Зоц

- Н.В. и др.; заявит. ЗАО "РОСРЕДМЕТ" –№2001106539/02; заявл. 14.03.2001, опубл. 20.11.2001. Бюл. № 32.
91. Крысенко, Г.Ф. Изучение взаимодействия датолитового концентрата с гидродифторидом аммония / Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов, М.А. Медков // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55. – № 8. – С. 1235-1238.
92. Кутищева, Е. С. Способы получения высокодисперсного диоксида кремния / Е. С. Кутищева, И.О. Усольцева, Ю. В. Передерин // Ползуновский вестник. – 2021. – № 2. – С. 188–193.
93. Recent Advances on Porous Siliceous Materials Derived from Waste / Montini D, Cara C, D'Arienzo M, Di Credico B, Mostoni S, Nisticò R, Pala L, Scotti R. // Materials. – 2023. – V.16(16). – P. 5578.
94. Kosmachev, P. Technological aspects of obtaining SiO₂ nanoparticles / P. Kosmachev, V. Vlasov, N. Skripnikova // AIP Conf. Proc. – 2017. – V. 1800. – P. 020016-1–020016-5.
95. Конькова, Т. В. Получение и модифицирование пористых наноструктурированных материалов на основе оксидов алюминия и кремния с функциональными свойствами сорбентов, и катализаторов: автореферат дис. ... док. тех. наук: 05.17.01/ Конькова Татьяна Владимировна – Москва, 2018. – 34 с.
96. Ледовская, Е. Г. Получение порошка аморфного оксида кремния / Е. Г. Ледовская // Вестник Нац. техн. ун-та «ХПИ» – Харьков : НТУ «ХПИ». – 2009. – С. 130-137.
97. Пат. 2625114 Российская Федерация С1, МПК С01В 33/18. С01В 33/193. Способ получения тонкодисперсного аморфного микрокремнезема золь-гель методом / Селяев П. В., Куприяшкина Л. И., Седова А. А., Осипов А. К., Селяев В. П.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева» – №2016115956; заявл. 22.04.2016; опубл. 11.07.2017. Бюл. № 20.
98. Пат. 2474535 Российская Федерация, МПК 2011134416/05А. Способ получения аморфного диоксида кремния / Наседкин В. В., Ильев Я. О., Иванов Е. Н., Галкин Г. П.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Технострой" (ООО Технострой) (RU). – № 2011134416/05; заявл. 17.08.2011; опубл.10.02.2013. Бюл. № 4. – 18 с. : 4 ил.
99. Пат. 2 385 292 С2 Российская Федерация, МПК С01В 33/18. Способ получения высокодисперсного диоксида кремния / Туляков Н.В., Назаров Ю. Н., Крохин В. А.; заявитель и патентообладатель Туляков Н.В. № 2007131505/15; заявл. 20.08.2007; опубл. 27.03.2010 Бюл № 9. – 5 с.
100. Пат. 2593861 Российская Федерация С1, МПК С01В 33/18. Способ получения высокодисперсного диоксида кремния / Габдуллин А.Н., Никоненко Е.А., Катышев С.Ф.; заявитель и патентообладатель Габдуллин А.Н. – № 2015116785/05; заявл. 30.04.2015; опубл. 10.08.2016. Бюл. № 22. – 13 с. : 1 ил.

101. Synthesis and characterization of nanosized-silica gels formed under controlled conditions/ N. Pijarn, A. Jaroenworoluck, W. Sunsaneeyametha, R. Stevens // Powder Technology. – 2010. – Vol. 203. – P. 462-468.
102. Писаренко, А. П. Курс коллоидной химии / А. П. Писаренко, К.А. Поспелова, А.Г. Яковлев // под. ред. А. П. Писаренко – 2-е изд., испр. – Москва: Высшая школа, 1964. – 248 с.
103. Егоров, В. В. Бионеорганическая химия : учебное пособие / В. В. Егоров // – 3-е изд., стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2019. – 412 с.
104. Zhuravlev, L.T. The surface chemistry of amorphous silica: Zhuravlev model // Colloids Surf., A. 2000. – V. 173. – P. 1-38.
105. Potapov, V.V. Temperature dependence of the concentration of silanol groups in silica precipitated from a hydrothermal solution / V.V. Potapov, L.T. Zhuravlev // Glass Phys. Chem. – 2005. – V. 31. – No. 5. – P. 661-670.
106. Zhuravlev L.T. Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas // Langmuir. – 1987. – V. 3. – I. 3. – P. 316-318.
107. Айлер, Р. Химия кремнезема / Р. Айлер – М.: Мир, 1982. Ч. 1. – С. 38-46.
108. Шунина, Е.В. Рентгенофазовый анализ порошков нанокремнезема / Е.В. Шунина, В.В. Потапов, Д.С. Горев // Современные наукоемкие технологии. – 2019. – № 3 (2). – С. 274-279.
109. Геохимия кремнезема: [Сборник статей] / Акад. наук СССР. Комис. по осадочным породам при Отд-нии наук о Земле; [Отв. ред. акад. Н. М. Страхов]. – Москва : Наука, 1966. – 423 с.
110. Ярусова, С.Б. Переработка флюоритсодержащего минерального сырья и отходов Ярославского горно-обогатительного комбината / С. Б. Ярусова, П. С. Гордиенко, И. Г. Жевтун [и др.]. – Москва : Издательский Центр РИОР, 2018. – 115 с.
111. Бобкова, Н. М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. Практикум : учебное пособие для студентов высших учебных заведений по химико-технологическим специальностям / Н. М. Бобкова, И. М. Терещенко, Ю. Г. Павлюкевич. – Минск : БГТУ, 2008. – 172 с.
112. Влияние условий синтеза и термообработки на свойства гидратированного оксида кремния / А.Б. Ильин, А.А. Лысова, Е.Ю. Сафронова [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 11, Вып. 6. – С. 857-864.
113. Rediscovering zeolite mechanochemistry – A pathway beyond current synthesis and modification boundaries / G. Majano, L. Borchardt, S. Mitchell [etc.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2014. – V. 194. – P. 106- 114.
114. Daniel, N. Rainer New avenues for mechanochemistry in zeolite science / N. Rainer Daniel, E. Morris Russell // Dalton Trans. – 2021. – V. 50. – P. 8995-9009

115. Sun, L. Silicon-based materials from rice husks and their applications / L. Sun, K. Gong // *Industrial & Engineering Chemistry Research* – V. 40 – 2001. – P. 5861-5877.
116. Yuan, C. Design and synthesis of silica- and silicate-based materials, and their application in the development and analysis of latent fingerprints / C. Yuan, M. Wang, M. Li Design// *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2023. – V. 167. – P. 117278.
117. Белоконева, Е.Л. Электронная плотность и традиционная структурная химия силикатов / Е.Л. Белоконева // *Успехи химии*. – 1999. – Т. 68. – В. 4. – С. 331-348.
118. Акатьева, Л.В. Научные основы процессов переработки сырья для получения силикатов кальция и композиционных материалов/ Л.В. Акатьева, А.И. Холькин // *Химическая технология*. – 2018. – Т. 19, – №13. – С. 628-635.
119. Гладунов, В.Д. Синтетические силикаты кальция / В.Д. Гладунов, Л.В. Акатьева, А.И. Холькин // – М.: Издательство «ИРИСБУК», 2011. – 232 с.
120. Rashid, R.A. Low temperature production of wollastonite from limestone and silica sand through solid-state reaction / R.A. Rashid, R. Shamsudin, M.A.A. Hamid, A. Jalar // *J. Asian Ceram. Soc.* – 2014. – V. 2. – P. 77-81.
121. Siauciunas, R. Formation of gyrolite during hydrothermal synthesis in the mixtures of CaO and amorphous SiO₂ or quartz / R. Siauciunas, K. Baltakys // *Cement and Concrete Research*. – V. 34. – I. 11. – 2004. – P. 2029-2036.
122. Kotsis I. Synthesis of Wollastonite / I. Kotsis, A. Balogh // *Ceramics International*. – 1989. – V. 15. – P. 79-85.
123. Kurczyk, H. G. Synthetic wollastonite and its use in ceramic bodies / H. G. Kurczyk, Wuhrer // *Interceram*. – 1971. – V. 20. – I. 2. – P. 119-125.
124. Influence of different pore-forming agents on wollastonite microstructures and adsorption capacities / Nina Obradovića, Suzana Filipovića, Smilja Markovića [etc.] // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43. – P. 7461-7468.
125. Sharma, Y.C. Effect of Temperature on Interfacial Adsorption of Cr(VI) on Wollastonite/ Y.C. Sharma // *J. Colloid Interface Sci.* – 2001. – Vol. 233. – P. 265-270.
126. Sterling, R.O. Reaction of arsenic vapor species with fly ash compounds: kinetics and speciation of the reaction with calcium silicates/ R.O. Sterling, J.J. Helble // *Chemosphere*. – 2003. – Vol. 51. – P. 1111–1119.
127. Акатьева Лидия Викторовна. Синтез и физико-химические свойства ксонотлита и волластонита : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.01.- Москва, 2003.- 238 с.: ил. РГБ ОД, 61 03-2/478-5

128. Пат. № 2804356 С1 Российская Федерация, МПК C01B 33/24, C01F 11/00. Способ получения силиката кальция: № 2023100875: заявл. 17.01.2023 : опубл. 28.09.2023 / В.М. Скачков, И. С. Медянкина, А. А. Иошин; заявитель ФГБУН ИХТТ УрО РАН. – 10 с.
129. Sato, H. Effect of Starting Materials on the Synthesis of Tobermorite / H. Sato, M. Grutzeck // MRS Online Proceedings Library. – 1991. – 245. – P. 235-240.
130. Smalakys, G. Peculiarities of xonotlite synthesis from the raw materials with different SiO₂ activities / G. Smalakys, R. Siauciunas // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2020. – 142. – P. 1671-1679.
131. Bhatkhande, D.S. Photocatalytic degradation for environmental application – A review / D.S. Bhatkhande, V.G. Pangarkar, A. Beenackers // J. Chem. Technol. Biotechnol. – 2002. – V. 77. – P. 102-116.
132. Логачева, В.А. Синтез и оптические свойства пленок оксида титана, модифицированных кобальтом / В.А. Логачева, А.Н. Лукин, Н.Н. Афонин, О.В. Сербин // Оптика и спектроскопия. – 2019. – Т. 126. – №6. – С. 751-757.
133. Пихтин, А. Н. Оптическая и квантовая электроника / А. Н. Пихтин // – М.: Высш. Шк., 1991. – 351 с.
134. Zhang, L. CoOOH with a highly negative CB band for visible-light-driven photocatalytic degradation of refractory organic pollutants in peroxymonosulfate system: Enhanced performance and multi-path synergetic mechanisms / L. Zhang, L. Ju, X. Li, A. Guli, C. // Journal of Hazardous Materials. – 2023. – V. 460. – P. 132403.
135. Magnetic Co-doped 1D/2D structured γ -Fe₂O₃/MoS₂ effectively activated peroxymonosulfate for efficient abatement of bisphenol A via both radical and non-radical pathway / Y. Fan, Y. Ji, G. Zheng, J. Lu, D. Kong, X. Yin, Q. Zhou // Chem. Eng. J. – 2017. – V. 330. – P. 831-839.
136. Magnetic CoFe₂O₄ nanoparticles supported on graphene oxide (CoFe₂O₄/GO) with high catalytic activity for peroxymonosulfate activation and degradation of rhodamine B / R. Tabit, O. Amadine, Y. Essamlali, K. Dânoun, A. Rhihil, M. Zahouily // RSC Adv. – 2018. – 8. – P. 1351-1360.
137. Preforming Abundant Surface Cobalt Hydroxyl Groups on Low Crystalline Flowerlike Co₃(Si₂O₅)₂(OH)₂ for Enhancing Catalytic Degradation Performances with a Critical Nonradical Reaction / Zhu Z-Shuai, Yu X-Jie, Qu J, Jing Y-Qiong, Abdelkrim Y, Yu Z-Zhen // Applied Catalysis B: Environmental (2019) Applied Catalysis B: Environmental. – 2020. – V. 261. – P. 118238.
138. Hierarchical mesoporous cobalt silicate architectures as high-performance sulfate-radical-based advanced oxidization catalysts / M. Hao, M. Yu, Y. Zhang, Y. Abdelkrim, Jin Qu // Journal of Colloid and Interface Science. – 2019. – V. 545. – P. 128-137.
139. Silica based pigments / I. V. Pishch, G. N. Maslennikova, K. B. Podbolotov, Yu. A. Karizna, I. V. Belyakovich // Glass and Ceramics. – 2011. – V. 68. – P. 71-75.

140. Ozel, E. Co-doped willemite ceramic pigments: Technological behaviour, crystal structure and optical properties / E. Ozel, H. Yurdakul, S. Turan, M. Ardit, G. Cruciani, M. Dondi // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2010. – V. 30. – I. 16. – P. 3319-3329.
141. Transmission, photoconductimty, and the expenmental band gap of thermally grown SiO₂ films /Z. A. Weinberg, G. W. Rubloff, E. Bassous // *Physical Revie B*. –1979. –V. 19. – N. 6. – P. 3107-3118.
142. я Synthesis, structure and optical properties of CoAl₂O₄ spinel nanocrystals /X. Duan, M. Pan, F. Yu, D. Yuan // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509. – I. 3. – P. 1079-1083.
143. Synthesis and luminescence properties of Er-doped and Er/Yb-codoped CoAl₂O₄ pigments / Y. Tang, C. Wu, Y. Song, Y. Zheng, K. Zhao // *Ceramics International*. – 2018. –V. 44. –I. 11 . – P. 12909-12916.
144. Size effect on the magnetic property of CoAl₂O₄ nanopowders prepared by reverse micelle processing / J. Chandradass, M. Balasubramanian, Ki Hyeon Kim // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 506. – I. 1. – P. 395-399.
145. Effect of adding TiO₂, SiO₂ and graphene on of electrochemical hydrogen storage performance and coulombic efficiency of CoAl₂O₄ spinel /S.Yan, T. Gholami, O. Amiri, M. Salavati-Niasari, S. Seifi, M. Amiri, M. Sabet, L. Foong// *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 828. – P. 154353.
146. Cobalt and nickel aluminate spinels: Blue and cyan pigments / M. Gaudon, L.C. Robertson, E. Lataste, M. Duttine, M. Ménétrier, A. Demourgues // *Ceramics International*. – V. 40. –I.4. – 2014. – P. 5201-5207.
147. Colinas, J.M.F. Kinetics of solid-state spinel formation: effect of cation coordination preference / J.M.F. Colinas, C.O. Arean // *J. Solid State Chem*. – 1994. – 109. – P. 43-44.
148. Gholami, T. Investigation of the electrochemical hydrogen storage and photocatalytic properties of CoAl₂O₄ pigment: Green synthesis and characterization / T. Gholami, M. Salavati-Niasari, S. Varshoy // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. – I. 22. – P. 9418-9426.
149. Jayasree, S Comparative Study of Combustion Methods, Opto-Magnetic and Catalytic Properties of Spinel CoAl₂O₄ Nano- and Microstructures / S. Jayasree, A. M. U. Manikandan, C. Barathiraja, A. Susaimanickam // *Advanced Science, Engineering and Medicine*. – 2015. – V. 7. – № 8. – P. 672-682.
150. Zhang, A. Bright blue halloysite/CoAl₂O₄ hybrid pigments: Preparation, characterization and application in water-based painting / A. Zhang, B. Mu, Z. Luo, A. Wang // *Dyes and Pigments*. – 2017. – V. 139. – P. 473-481.

151. Saleem Lattice strain estimation for CoAl_2O_4 nano particles using Williamson-Hall analysis / Kamal A.Aly, N.M.Khalil, Yousif Algamal, Qaid M.A. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 676.– P. 606-612.

152. Formation of CoAl_2O_4 nanoparticles via low-temperature solid-state reaction of fine gibbsite and cobalt precursor / N. Srisawad, W. Chaitree, O. Mekasuwandumrong, P. Praserttham, J. Panpranot // *J. Nanomater.* – 2012. – P. 108369.

153. Influence of aluminum source on the color tone of cobalt blue pigment /M. Yoneda, K. Gotoh, M. Nakanishi, T. Fujii, T. Nomura // *Powder Technology*. – 2018. – V. 323. – P. 574-580.

154. Патент РФ № 2404216. Неорганический пигмент на основе кремнезема и способ его получения. Радишевская Н.И., Чапская А.Ю., Егорова Л.А., Касацкий Н.Г., Найбороденко Ю.С., Верещагин В.И., Максимов Ю.М. Заявка 2008137001, 15.09.2008. Оpubл. 20.11.2010 Бюл. № 32.

155. Metal Silicate Nanotubes with Nanostructured Walls as Superb Adsorbents for Uranyl Ions and Lead Ions in Water / Qu J., Li W., Cao C.-Y., Yin X.-J., Zhao L., Bai J., Qin Z., Song W.-G. // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – N. 33. – P. 17222-17226.

156. Hydrogen production by the photocatalytic overall water splitting on $\text{NiO}/\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$: Effect of preparation method / Jeong, H., Kim, T., Kim, D. & Kim K // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2006. – V. 31. – P. 1142-1146.

157. Maslennikova T.P. Hydrothermal synthesis of Ti-doped nickel hydrosilicates of various morphologies. / T.P. Maslennikova, E.N. Gatina // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2018. – V. 91. – P. 286–291.

158. Frondel, C. Ureyite $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$: A New Meteoritic Pyroxene / C. Frondel, C. Jr. Klein // *Science*. – 1965. – V. 149. – P. (3685):742-4.

159. О получении соосажденных продуктов методов восстановительного осаждения из хромат-силикат-тиосульфатных растворов / Б. П. Середа, А. А. Солошенко, Г.А. Кравченко [и др.] // – *Тр. Уральск. Н-и.хим. инст.* – Свердловск, 1973. №. 27. – С. 172-179.

160. Пат. 2 092 459 С1 Российская Федерация, МПК С02F 11/10, С01G 37/02, С02F 11/18, С02F 101/22, С02F 103/16. Способ переработки осадков, получаемых при нейтрализации сточных вод хромовых производств / Глазырина Л.Н., Федорова Н.В., Десятник В.Н., Попов Б.А., Доронин С.И.; заявитель и патентообладатель акционерное общество "Хромпик"; № 95110252/25; заявл. 16.06.1995; опубл. 10.10.1997 – 5 с.

161. Пат. № 2 493 490 А1 SU, МПК С09С 1/00, С01G 37/00. Способ получения зеленого хромсиликатного пигмента: № 1454356: заявл. 06.07.1970 : опубл. 30.11.1975 / Середа Б. П., Солошенко А. А., Кравченко Г. А., Рябин В. А., Устьянцева Т. А., Калитина Л. Н., Леонтьева И. А.

162. Пат. № 676551 А1 SU, МПК С01В33/20 С09С1/28. Способ получения натрийхромового силиката: № 1944467: заявл. 05.07.1973: опубл. 30.07.1979 / Середа Б. П., Солошенко А. А., Кравченко Г. А., Устьянцева Т. А.

163. Nespolo, M. Pyroxenes / Massimo Nespolo // *Encyclopedia of Geology (Second Edition)*. – 2021. – P.287-296
164. Пироксениты Качканара / Фоминых В. Г., Самойлов П. И., Максимов Г. С., Макаров В. А. // отв. ред. Штейнберг Д. С. и Ефимов А.А. – Свердловск: Типография издательства «Уральский рабочий», 1967. – 84 с.
165. Раков, Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов / Э.Г. Раков // – М.: Изд-во МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1990. – 120 с.
166. Sumio, S. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications* / Sakka Sumio // – Springer, 2004. – 1980 p.
167. Евстропьев, С.К. Жидкостные методы получения оптических наноматериалов. Учеб. пособие. / С.К. Евстропьев, Н.В. Никоноров // – СПб: Университет ИТМО, 2018. – 84 с.
168. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г. Шарло // – М.: Издательство «Химия», 1965. – 976 с.
169. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity / K.S.W. Sing., D.H. Everett, Haul R.A.W. et al. // *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. № 4. P. 603.
170. Рашид, Т. Создаем нейронную сеть.: Пер. с англ./ Т. Рашид // – СПб. : ООО “Альфа-книга”, 2017. – 272 с.
171. Уоссермен, Ф. Нейрокомпьютерная техника: Теория и практика. / Ф. Уоссермен // – М.: Мир, 1992. – 240 с.
172. <https://www.python.org/html>
173. Галушкин А. И. Синтез многослойных систем распознавания образов. / А.И. Галушкин // – М.: Энергия, 1974. – 368 с.
174. Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян // ред. О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
175. Римкевич, В. С. Технология комплексной переработки кальцийсодержащего алюмосиликатного сырья / В. С. Римкевич, А. П. Сорокин, А. А. Пушкин, И. В. Гиренко // *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых РАН СО*. – №2. – 2018. – С. 136-145.
176. Медков, М.А. Гидрофторид аммония – перспективный реагент для комплексной переработки минерального сырья/ М.А. Медков, Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов // *Вестник ДВО РАН*. – 2011. – №5. – С. 60-65.
177. В.С. Римкевич, А.А. Перспективы комплексной переработки высококремнистых техногенных отходов тепловых электростанций / В.С. Римкевич, А.А. Пушкин, И.В. Гиренко //

Известия Самарского научного центра Российской академии наук. –Т. 17. – №5. – 2015. – С. 304- 309.

178. Рысс, И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений / И. Г. Рысс // – М.:Госхимиздат, 1956. – 720 с.

179. Пашкевич, Л.А. Термография продуктов глиноземного производства. Справочник / Л.А. Пашкевич, В.А. Бронева, И.П. Краус// – М.: Металлургия, 1983. – 128 с.

180. Пягай, И.Н. Утилизация шлама глиноземного производств. / И.Н. Пягай, Л.А. Пасечник, С.П. Яценко // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 10. – № 4. – С. 231-237.

181. Взаимодействие оксидов некоторых 3d- элементов с гидрофторидом аммония / В.Т. Калинин, Д.П. Нестеров, Д.В. Макаров, Д.В. Стешин, Е.Л. Тихомирова // ЖПХ. – 2004. – Т. 77. – № 3. – С. 353-358.

182. Перспективы использования фторидной технологии для переработки не бокситового сырья / Ю. П. Насекан, В. П. Коляда, Е. В. Мезенцева, Д. А. Листопад // Металургия: наукові праці ЗДІА. Запоріжжя: ЗДІА. – 2010. – №. 22. – С. 31-39

183. Накамото, К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Монография. / Накамото К. // Пер. с англ. к.х.н. Христенко Л. В., под ред. д.х.н. проф. Пентина Ю. А. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

184. Особенности фторирования гематита в составе красного шлама / Медянкина И.С., Пасечник Л.А., Сабирзянов Н.А. [и др.] // Перспективные материалы. – 2016. – № 4. – С. 67-72.

185. Kaplan, G. E. Investigations on Alkaline Methods for Monazite and Zircon Processing / G. E. Kaplan, T. A Uspenskaya // In International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, U.S.S.R.: Geneva. –1959.

186. Взаимодействие кальций и алюминий содержащих фаз красных шламов с гидрофторидом аммония // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов / И.С. Медянкина, Л.А. Пасечник, В.М. Скачков, С.П. Яценко, В.Г. Бамбуров // – 2017. – № 9. – С. 307-316.

187. Взаимодействие оксидов и карбонатов щелочноземельных металлов с фторидом и бифторидом аммония / А.А. Лугинина, Л.А. Ольховая, Д.Д. Икрами [и др.] // Журнал неорганической химии. – 1981. – Т. 26, №. 2. – С. 332-336.

188. Усольцева, И.О. Определение зависимости температуры плавления смеси фторида и гидродифторида аммония от их соотношения / И.О. Усольцева, А.С. Кантаев // В сборнике: XVI Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулева «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 25-29 мая 2015 года: материалы конференции в 2 томах. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2015. – Т. 1. – С. 94-96.

189. Крысенко, Г.Ф. Взаимодействие лопаритового концентрата с гидрофторидом аммония / Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов, М.А. Медков [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89. – Вып. 4. – С. 422-428.
190. Craig, D.F. Phase equilibria in the system $\text{CaF}_2 - \text{AlF}_3$ / D.F. Craig, J.J. Brown Jr. // Journal of the American Ceramic Society. – 1977. – V. 60, № 9–10. – P. 396-398.
191. Новые данные по тройным диаграммам состояния систем $\text{NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2$ и $\text{NaF-AlF}_3\text{-MgF}_2$ / Н. И. Ануфриева, З. Н. Балашова, Л. С. Баранова, В. Н. Вертинский // Цветные металлы. – 1985. – №8. – С. 66–71.
192. Zaitseva, Yu. N. Thermal transformations in the system $\text{NaF-CaF}_2\text{-AlF}_3$ and X-Ray diffraction control of Ca-containing electrolytes for aluminum production / Yu. N. Zaitseva, I. S., Yakimov, S. D. Kirik // Open Journal of Metal. – 2013. – № 3. – P. 86-90.
193. Richard, A. Nyquist handbook of infrared and Raman spectra of inorganic compounds and organic salts / Richard A. Nyquist and Ronald O. Kagel // – New York: Academic Press, 1971. – 495 p.
194. Bellamy, L.J. The Infrared Spectra of Complex Molecules, Third Edition / L. J. Bellamy // Wiley. – New York, 1975. – 433p.
195. Costa, M.R. Infrared and thermogravimetric study of high-pressure consolidation in alkoxide silica gel powders / M.R. Costa, E.V. Gallas, J. Benvenuti, A.H. Da Jornada // J. Non-Cryst. Solids. – 1997. – V. 220. – P. 195-201.
196. Пат. № 2136771 С1 Российская Федерация, МПК С22В 34/12, С01G 23/04, С22В 1/02. Способ переработки титансодержащего минерального сырья: № 98117296/02 : заявл. 14.09.1998: опубл. 10.09.1999 / Е. И. Мельниченко, Д. Г. Эпов, С. А. Щека, Г. Ф. Крысенко ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "Долина В".
197. Универсальная гидротермальная технология синтеза красных железистых пигментов / Г.И. Агафонов, Д.Г. Клещев, А.В. Толчев [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1999. – №7-8. – С.41-46.
198. Фторирование титансодержащего минерального сырья гидрофторидом аммония / Е.И. Мельниченко, И.Г. Масленникова, Д.Г. Эпов, С. Б. Буланова // Журн. прикладной химии. –1999. –Т. 72, № 3. – С. 362-366.
199. Low-temperature desiliconization of activated zircon concentrate by NH_4HF_2 solution / A. Smorokov, A. Kantaev, D. Bryankin, A. Miklashevich, M. Kamarou, V. Romanovski // Minerals Engineering. – V. 189. – 2022. – P. 107909.
200. Hoard, J. L. Structures of complex fluorides ammonium hexafluosilicate – ammonium fluoride, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ / J. L. Hoard, M. B. Williams // Journal of the American Chemical Society. – 1942. – V. 64. – I. 3. – P. 633-637.

201. Дьяченко, А.Н. Разделение кремний-железо-никелевого концентрата фтороаммонийным методом на индивидуальные оксиды / А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 311. – №3. – С.38-41.
202. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье // –М.: Химия, 1979. – 456 с.
203. Linke, W. F. Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds / W. F. Linke // 4th edn. – Van Nostrand, Princeton. – 1958. – V. 1. – P. 181.
204. Levenspiel, O. Chemical Reaction Engineering / O. Levenspiel // – New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999. – 685 p.
205. Семиохин, И. А., Кинетика химических реакций: Учеб. Пособие / И. А. Семиохин, Б. В. Страхов, А. И. Осипов // Изд-во МГУ 1995. 351 с.
206. Leaching and kinetic modeling of calcareous bornite in ammonia ammonium sulfate solution with sodium persulfate / Z.X. Liu, Z. L. Yin, S. F. Xiong, Y.G. Chen, Q.Y. Chen // Hydrometallurgy. – 2014. – V. 144-145. – P. 86-90.
207. Громова, И. Н. Изучение процесса осаждения диоксида кремния из растворов кремнефтористоводородной кислоты / И. Н. Громова, В. В. Печковский, А. Н. Мурашкевич // Химия и хим. технология: Сб. ст. – Минск: Университетское. –1989. –№ 3. – С. 20-24.
208. Взаимодействие гексафторкремниевой кислоты с фторидом аммония в водных растворах / А. Н. Мурашкевич, И. Н. Громова, В. И. Полойко, Г. Ф. Пинаев, М. Д. Прохоренко, В. Н. Калинина // Журн. неорган. химии. – 1990. Т. 35. – № 6. – С. 1397-1401.
209. Наркевич, И.П. Кинетика растворения аморфной двуокиси кремния в растворе фтористого аммония / И.П. Наркевич, А.Н. Мурашкевич // Химия и химическая технология: Министерство высшего и среднего специального образования БССР, Белорусский институт им. С. М. Кирова. – № 12. – Сер. Республиканские межведомственные сборники. – 1977. – С. 41- 43.
210. Мурашкевич, А. Н. О получении осажденного диоксида кремния из фторокремниевых растворов в условиях повышенного содержания электролита в дисперсионной среде / А. Н. Мурашкевич, И. М. Жарский // Журн. прикл. химии. –1999. – Т. 72. – № 9. – С. 1424-1429.
211. Римкевич, В.С. Разработка гидрохимического метода обогащения зольных техногенных отходов предприятий теплоэнергетики / В.С. Римкевич, А.А. Пушкин, И.В. Гиренко // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2. – Ч. 23. – С. 5156-5160.
212. Recent advances on porous siliceous materials derived from waste / D. Montini, C. Cara, M. D’Arienzo, B. Di Credico, S. Mostoni, R. Nisticò, L. Pala, R. Scotti // Materials. – 2023. – V. 16. – P. 5578.
213. Hexafluorosilicic acid (FSA): from hazardous waste to precious resource in obtaining high value-added mesostructured silica / M. A. Vacca, C. Cara, V. Mamei, M. S. Angotzi, M. A.

Scorciapino, M. G. Cutrufello, A. Musinu, V. Tyrpekl, L. Pala, C. Cannas// ACS Sustainable Chem. Eng. – 2020. – V. 8. – N. 38. – P. 14286-14300.

214. Influence of chemical and bio-surfactants on physiochemical properties in mesoporous silica nanoparticles synthesis / R. K. Sharma, G. Dey, P. Banerjee, J. P. Maity, C.-M. Lu, S.-C. Wang, Yi-H. Huang, P.-Y. Lin, Y.-P. Chen, C.-Y. Chen // Journal of Materials Research and Technology. – V. 24. – 2023. – P. 2629-2639.

215. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья / В.А. Зайцев, А. А. Новиков, В. И. Родин // – М.: Химия, 1982. – 248 с.

216. Two-step ammoniation of by-product fluosilicic acid to produce high quality amorphous silica. Korea / H. S. Yu, K.-I. Rhee, C. K. Lee, D.-H. Yang // J. of Chem. Eng. – V. 200017(4). – P. 401408.

217. Мурашкевич, А.Н. О процессе и продуктах двухстадийного осаждения кремнеземов их гексафторокремниевых растворов / А.Н. Мурашкевич, И.М. Жарский // ЖПХ. – 2000. – Т. 73. – №10. – С. 1615-1619.

218. Recovery of high surface area mesoporous silica from waste hexafluorosilicic acid (H_2SiF_6) of fertilizer industry / P. B. Sarawade, J.-K. Kim, A. Nilonga, H. T. Kim // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – V. 173. – I. 1-3. – P. 576-580.

219. ГОСТ 18307-78. Сажа белая. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1998 г. – 18 с.

220. ГОСТ 14922-77 Аэросил. Технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов, 1997. 35 с.

221. Дьяченко, А.Н. Разделение кремний-железо-медно-никелевого концентрата фтороаммонийным методом на индивидуальные оксиды / А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 311. – № 3. – С. 38-41.

222. Takesue, M. Thermal and chemical methods for producing zinc silicate (willemite): A review / M. Takesue, H. Hayashi, R. L. Smith // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. – 2009. – V. 55. – N. 3-4. – P. 98-124.

223. Effect of temperature on radiation resistance of TiO_2 powders during heating and modification by SiO_2 nanoparticles / M.M. Mikhailov, S.A. Yuryev, G.E. Remnev, R.V. Sazonov, G.E. Kholodnaya, D.V. Ponomarev // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – V. 336. – 2014. – P. 96-101.

224. Optical properties of aluminum oxide powder modified by nanoparticles and prospects for its use in solar power and space industry / M.M. Mikhailov, S.A. Yuryev, A.N. Lapin, V.A. Goronchko, O.A. Mikhailova // Acta Astronautica. – V. 212. – 2023. – P. 483-491.

225. Гибридный микроволновой твердофазный синтез волластонита на основе природного возобновляемого сырья / О. О. Шичалина, А. Е. Тарабанова, Е. К. Папынова, А. Н. Федореца, И. Ю. Буравлева, О. В. Капустина, З. Э. Корнакова, В. В. Грибова, С. С. Грибанова // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67. – № 9. – С. 1266-1273.

226. Акатьева, Л. В. Научные основы процессов переработки сырья для получения силикатов кальция и композиционных материалов / Л. В. Акатьева, А. И. Холькин // Химическая технология. – 2018. – Т. 19. № 13. – С. 628-635.

227. Авербух, Т.Д. Технология соединений хрома / Т.Д. Авербух, П.Г. Павлов // – Л.: Химия, 1973. – 336 с.

228. Reaction temperature variations on the crystallographic state of spinel cobalt aluminate / T. Minori, N. Takayuki, H. Kenjiro, O. Shinobu, S., Tadashi, S. Yoshio, M. Akiyuki, A. Hiroya, F. Toshitaka, N. Takashi // Dalton Transactions. – 2013. – V. 42. – N. 19. – P. 7167.

229. Tetrahedrally coordinated Co^{2+} in oxides and silicates: Effect of local environment on optical properties / M. Dondi, M. Ardit, G. Cruciani, C. Zanelli // American Mineralogist. – 2014. – V. 99. – P. 1736-1745.

230. The preparation and characteristics of cobalt blue mica coated titania pearlescent pigment / T. Junru, H. Yunfang, H. Wenxiang, C. Xiuzeng, F. Xiansong // Dyes and Pigments. – 2002. – V. 52. – I. 3. – P. 215-222.

231. Неорганические соединения хрома. Справочник. /Рябин В. А., Киреева М. В., Берг М. А. [и др.] // – Л. Химия, 1981. – 208 с., ил.

232. Kruk, M. Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials / M. Kruk, M. Jaroniec // Chemistry of Materials. – 2001. – V. 13. – N. 10. – P. 3169 -3183.

233. High-pressure crystal structure of kosmochlor, $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$, and systematics of anisotropic compression in pyroxenes / M.J. Origlieri, R.T. Downs, R.M. Thompson, C.J.S. Pommier, M. B. Denton, G.E. Harlow // American Mineralogist. – 2003. – V. 88. – P. 1025-1032.

234. Optical spectroscopy of Cr^{3+} and $\text{Cr}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ in alkaline silicate glasses / U.R. Rodrigues-Mendoza, V.D. Rodrigues, V. Lavin [et al] // J Appl Spectrosc. – 1995. – V. 62. – P. 895-899.

235. Preforming abundant surface cobalt hydroxyl groups on low crystalline flowerlike $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ for enhancing catalytic degradation performances with a critical nonradical reaction / Z.-S. Zhu, X.-J. Yu, J. Qu, Y.-Q. Jing, Y. Abdelkrim, Z.-Z. Yu // Applied Catalysis B: Environmental. – 2020. – V. 261. – P. 118238.

236. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy / J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben // ed. J. Chastain, Perkin Elmer Corp., Eden Prairie. MN. 1992. – P. 575-601.

237. Natile, M. M. New $\text{NiO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ nanocomposite catalysts: synthesis and characterization / M. M. Natile, A. Glisenti // Chem. Mater. – 2003. – V. 15. – N. 13. – P. 2502-2510.

238. Du, Van An Re-investigation of the thermal decomposition of $\text{Co}(\text{CO})_4\text{SiCl}_3$ adsorbed on silica / V. A. Du, S. Grossb, U. Schubert // Chem. Commun. – 2010. – V. 46. – P. 8549-8551.
239. Insights into CO Oxidation on Cobalt Oxide Catalysts by NAP-XPS, FTIR, and XRD / L. Lukashuk, N. Yigit, R. Rameshan, E. Kolar, D. Teschner, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, K. Föttinger, G. Rupprechter Operando // ACS Catalysis. – 2018. – V. 8. – N. 9. – P. 8630-8641.
240. Photocatalytic parameters and kinetic study for degradation of dichlorophenol-indophenol (DCPIP) dye using highly active mesoporous TiO_2 nanoparticles / H.A. Hamad, W.A. Sadik, M.M. Abd El-latif, A.B. Kashyout, M.Y. Feteha // Journal of Environmental Sciences. – 2016. – V. 43. – P. 26-39.