

Научная статья  
УДК 669.712  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.029

## ФТОРОАММОНИЙНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Ирина Сергеевна Медянкина<sup>1</sup>, Лилия Александровна Пасечник<sup>2</sup>**

<sup>1, 2</sup>Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,  
Екатеринбург, Россия

<sup>1</sup>lysira90@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8636-3755>

<sup>2</sup>pasechnik@ihim.uran.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0631-5287>

### Аннотация

Проведено вскрытие кремнийсодержащего техногенного сырья гидрофторидом аммония ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) двумя методами — спекательным и гидрохимическим — с последующим получением аморфного кремнезема и функциональных материалов на его основе. Использованы хвосты мокрой магнитной сепарации, отходы обогащения железных титаномагнетитовых руд и красный шлам глиноземного производства. Синтез высокодисперсного аморфного кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ) проводили гидролитическим осаждением аммиаком.  $\text{SiO}_2$  использовали для получения силиката и алюмината кобальта.

### Ключевые слова:

фторирование, гидрофторид аммония, гексафторосиликат аммония, аморфный кремнезем

### Благодарности:

государственное задание по теме научно-исследовательской работы № AAAA-A19-119031890028-0.

### Для цитирования:

Медянкина И. С., Пасечник Л. А. Фтороаммонийная переработка техногенного сырья с получением функциональных материалов Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 163–167. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.029

Original article

## FLUOROAMMONIUM PROCESSING OF TECHNOGENIC WASTE WITH OBTAINING FUNCTIONAL MATERIALS

**Irina S. Medyankina<sup>1</sup>, Lilia A. Pasechnik<sup>2</sup>**

<sup>1, 2</sup>Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

<sup>1</sup>lysira90@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8636-3755>

<sup>2</sup>pasechnik@ihim.uran.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0631-5287>

### Abstract

The digestion of silicon-containing waste with ammonium hydrofluoride ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) was carried out by two methods: sintering and hydrochemical, followed by the production of amorphous silica and functional materials based on it. The tailings of wet magnetic separation and red mud were used in the work. Synthesis of highly dispersed amorphous silica ( $\text{SiO}_2$ ) was carried out by hydrolytic precipitation with ammonia from fluorosilicate solution.  $\text{SiO}_2$  was used to produce cobalt silicate and aluminate with a reduced amount of cobalt.

### Keywords:

fluorination, ammonium hydrofluoride, ammonium hexafluorosilicate, amorphous silica

### Acknowledgments:

state assignment research topic No. AAAA-A19-119031890028-0.

### For citation:

Medyankina I. S., Pasechnik L. A. Fluoroammonium processing of technogenic waste with obtaining functional materials // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 163–167. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.029

### Введение

Семь миллиардов тонн отходов ежегодно складываются, несмотря на содержащиеся в них полезные компоненты. Красный шлам (КШ) глиноземного производства и отходы обогащения титаномагнетитовой руды — хвосты мокрой магнитной сепарации (ХММС) — можно рассматривать как комплексное кремнийсодержащее сырье, которое уже добыто и находится на поверхности, запасы его внушительны и постоянно увеличиваются. Существующие методы переработки [1] не вводятся в эксплуатацию, поэтому поиск оптимальных решений является актуальным. Известны разработки по применению гидрофторида аммония ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) как активного реагента при температуре плавления (выше 100 °C) [2]

для разложения циркона [3], ильменита [4] и др. Возможность применения именно растворов  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  в растворах рассматривается реже, хотя за счет снижения температуры процесса и активной диффузии ионов в жидкой фазе гидрохимический процесс также позволяет получать и разделять фтороаммонийные соединения. В наших исследованиях [5, 6] показано, что переработка техногенного сырья возможна как методом спекания, так и гидрохимически. Получение функциональных материалов — пигментов и керамических материалов на основе выделенного из отходов  $\text{SiO}_2$  — позволит не только утилизировать отвалы обогатительных фабрик, но и решить вопрос вовлечения новых видов сырья в синтез востребованных соединений. Так, например, пигменты синего цвета, в которых ион кобальта используется в качестве хромофора, всегда вызывали интерес в промышленности —  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ . Для уменьшения стоимости и токсичности таких соединений необходимо снижать содержание кобальта, при этом сохраняя цветность. Гидросиликат кобальта  $\text{CoSiO}_x$  используется для создания анодных слоев литий-ионных аккумуляторов, в материалах конденсаторов и проявляет высокие фотокаталитические свойства при разложении растворенных в воде органических веществ [7]. Волластонит широко используется в керамических изделиях как высокочастотный изолятор, наполнитель в смолах и пластмассах, в строительной отрасли, металлургии, лакокрасочных материалах и фрикционных изделиях, сорбентах для очистки сточных вод [8].

Целью данной работы являлось применение фтороаммонийного метода для извлечения кремния из техногенного сырья с последующим получением функциональных материалов: волластонита [9], алюмината кобальта /  $\text{SiO}_2$ , гидросиликата кобальта [10] /  $\text{SiO}_2$ , силиката кобальта /  $\text{SiO}_2$ .

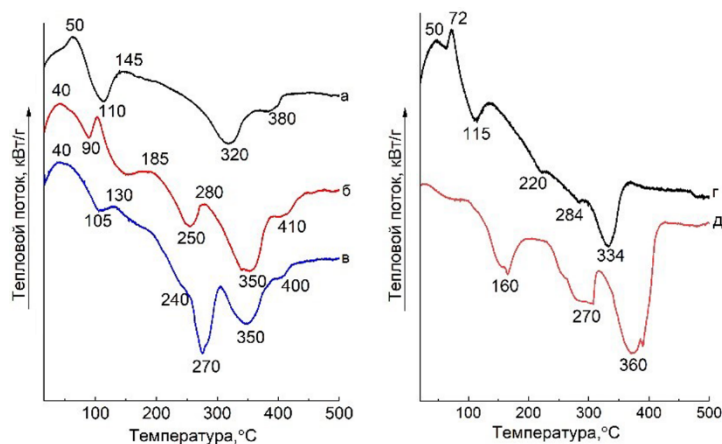
## Результаты

Для фтороаммонийного процесса нами предложена схема в статье [5]. Расплавленный  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  действует как сильный фторирующий агент с реакционной способностью, превышающей реакционную способность фтора и  $\text{HF}$ . При спекании техногенного отхода с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  кремний в виде ГФСА сублимируется при 300–400 °С и улавливается водой вместе с газообразными продуктами реакции (аммиаком, фтороводородом). Фторирующая способность проявляется в интервале температур 126–250 °С, что подтверждают данные ДТА (рис. 1). При повышении температуры до 320–350 °С начинается возгонка летучих соединений, и  $\geq 400$  °С комплексные соединения, теряя ионы аммония и фтороводород, превращаются в простые фториды и оксифториды алюминия, железа, титана и др. Можно сделать заключение о том, что массового соотношения (1 : 2) достаточно для полного фторирования всех соединений, входящих в состав КШ. Следует отметить, что в системе КШ —  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  при 400 °С образование двойного фторида  $\alpha\text{-CaAlF}_5$  не обнаруживается, в отличие от модельных смесей трехкальциевого алюмината с реагентом, но ионы натрия ограничивают его синтез, способствуя кристаллизации сложных составов —  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$  или криолита  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ .

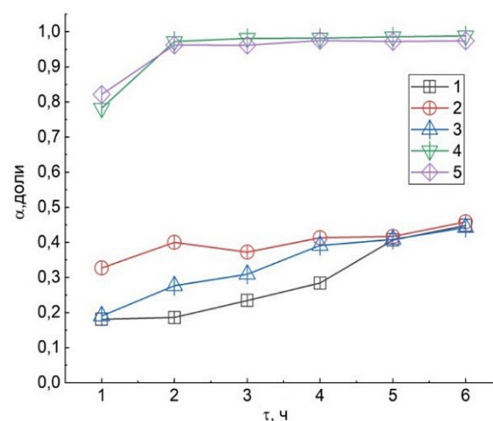
Последовательность фазовых превращений при нагревании реакционной смеси была установлена по основным тепловым эффектам: 1) дегидратации и образованию фторометаллатов аммония и простых фторидов от 25 до 130 °С; 2) разложению комплексных фторометаллатов аммония от 200 до 400 °С. Так как основным компонентом ХММС является пироксен, при этом общее содержание кремния в ХММС достигает 50 мас. %  $\text{SiO}_2$ , термограмма его фторирования приведена в сравнении с термограммой фторирования кремнезема с реагентом, взятыми в стехиометрическом (см. рис. 1 а, б) соотношении. При 115 °С заканчивается образование  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ . Разложение  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  с удалением аммиака и воды сопровождается образованием комплексных соединений:  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{AlF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{FeF}_6$ . Стоит отметить, что сублимация  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (ГФСА) протекает в одном диапазоне температур, но в случае фторирования ХММС (300–350 °С) начинается на 20 °С раньше, чем у чистого кремнезема (320–390 °С). Таким образом, для полного фторирования всех компонентов состава было выбрано оптимальное соотношение реагента к сырью, составляющее  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  : КШ (2 : 1),  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  : ХММС (3 : 1). Определена температура возгонки ГФСА: в КШ — 380 °С, ХММС — 350 °С.

В гидрохимическом процессе, рассмотренном на примере ХММС, разрушение и растворение силикатной матрицы происходят раствором  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  с концентрацией от 10–40 мас. % при температуре до 90 °С с переводом кремния в раствор в виде ГФСА. Было показано, что с ростом концентрации реагента до 40 мас. % извлечение кремния увеличивается в 5 раз (рис. 2). Увеличение температуры повышает вскрываемость за 4 ч в 3 раза при концентрации реагента 10 мас. %. Однако, продолжительность обработки оказывает меньшее влияние на извлечение. В то же время установлено, что применение растворов с концентрациями менее 3 мас. % способствует снижению растворения количества примесей,

несмотря на то что выход кремния при этом не превышает 50 %. УЗ-обработка во время выщелачивания кремния из ХММС не привела к сокращению продолжительности процесса, а выход за 6 ч, рассчитанный по количеству конечного продукта, остался на прежнем уровне. Таким образом, для достижения выхода 99 %  $\text{SiO}_2$  наиболее эффективными условиями гидрохимического процесса являются: продолжительность 2 ч, температура 90–100 °С, концентрация  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  в растворе 20–40 мас. %.

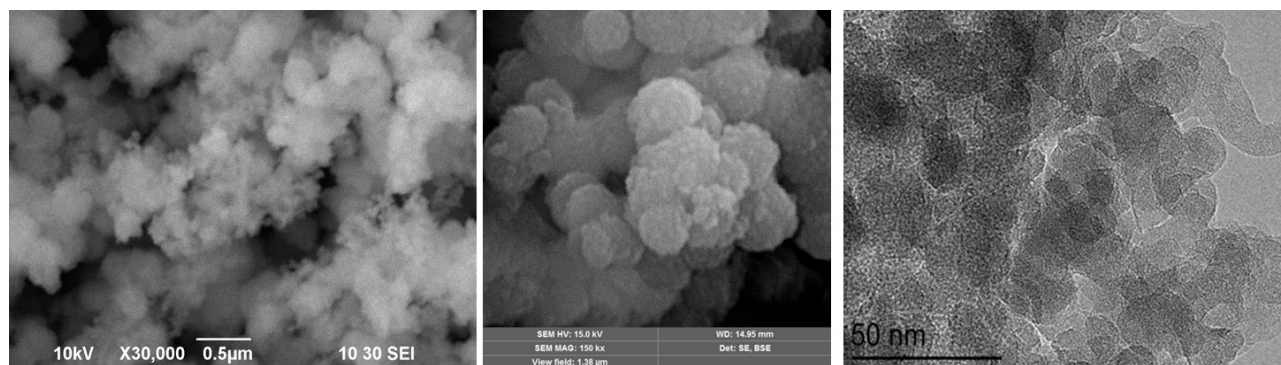


**Рис. 1.** Дифференциально-термические кривые фторирования при массовых соотношениях КШ :  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (а — 1 : 1, б — 1 : 2, в — 1 : 3) и ХММС :  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (з),  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (д) — 1 : 3



**Рис. 2.** Извлечение кремния из ХММС при 95–100 °С растворами  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , мас. %: 1 — 1,0; 2 — 2,5; 3 — 2,5 с ультразвуком, 4 — 20,0; 5 — 40,0

Установлено что, проведение процесса взаимодействия ХММС и  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  при выбранных оптимальных параметрах с последующей обработкой полученного раствора ГФСА аммиачной водой при pH 8–9 и температуре 25 °С позволяет получить аморфный кремнезем 95–99 %  $\text{SiO}_2$ , представленный на рис. 3. Средний размер частиц агрегатов до 100 нм, расчетный диаметр частиц 10 нм, удельная площадь поверхности более 360  $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Примесными компонентами являются ультрамелкодисперсные золи малорастворимых соединений кальция, железа, алюминия, титана, циркония, оставшихся в кремнийсодержащем растворе после разделения пульпы.



**Рис. 3.** СЭМ / HRTEM высокодисперсного  $\text{SiO}_2$

Получение пигментов на основе  $\text{SiO}_2$  проводили путем пропитки влажного кремнегеля растворами солей алюминия и/или кобальта с последующей упаркой суспензии до сухих солей. Формирование силиката  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  и алюмината  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  в продуктах отжига на фоне  $\text{SiO}_2$  установлено при температурах 800–1050 °С. Повышение температуры отжига улучшает кристалличность образовавшихся соединений, но приводит к уменьшению величины удельной поверхности аморфного кремнезема. Конечными продуктами являются порошки на основе  $\text{SiO}_2$ , окрашенные соответственно составу в сиреневый и ярко-

синий цвета, что делает приемлемым их использование в качестве красящих наполнителей в керамической промышленности. Таким образом, образование связей между оксидом кобальта/алюминия и  $\text{SiO}_2$  после высокотемпературного отжига приводит к уменьшению количества поверхностных активных центров, но способствует росту кристалличности и улучшению цветности образцов.

Для получения слоистого силиката кобальта состава  $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$  был проведен гидротермальный синтез при  $100^\circ\text{C}$  с использованием золя  $\text{SiO}_2$  и формиата кобальта  $\text{Co}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в автоклаве в течение 12 ч. Варьированием количества активного компонента в матрице высокодисперсного кремнезема была сохранена развитая поверхность исходного материала. Значение удельной поверхности  $S_{\text{уд}} = 189 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  и высокая каталитическая активность показывают возможность применения  $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$  на основе  $\text{SiO}_2$  для разрушения органических загрязнителей в сточных водах как за счет сорбции, так и за счет фотокаталитического окисления [11].

Соединение свежесажженного кремнегеля с влажностью 80–95 % с известью при нагревании с последующим обезвоживанием и ступенчатым отжигом при температурах 600–1000  $^\circ\text{C}$  позволило получить силикат кальция  $\text{CaSiO}_3$  со структурой волластонита. Содержание волластонита в продукте синтеза из суспензии с молярным соотношением  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ , равным 1–1,2, составило 95 мас. %. По данным РФА [9], образование силиката кальция происходит только выше 600  $^\circ\text{C}$ . Основная фаза волластонита триклинной модификации фиксируется при 1000  $^\circ\text{C}$  в присутствии около 5 % кварца. За счет образования на первых стадиях термообработки гидросиликатов кальция происходит снижение температуры синтеза  $\text{CaSiO}_3$ .

## Выводы

Установлено снижение температур фазовых переходов при усложнении состава сырья на примере минералообразующих компонентов КШ. Продуктами спекания при температурах выше 500  $^\circ\text{C}$  являются фториды сложных составов, например  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$  или  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Максимум сублимации  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  для КШ достигается при 380  $^\circ\text{C}$ , для ХММС — при 350  $^\circ\text{C}$ . Гидрохимический процесс, проходящий при концентрации раствора реагента до 20 мас. % не позволяет получить 99 %-й выход  $\text{SiO}_2$ . Снижение концентрации до 1–2,5 мас. %  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  способствует минимизации извлеченных одновременно примесей с уменьшением выхода целевого продукта до 46 %. Проведение процесса взаимодействия при выбранных соотношениях техногенных отходов с реагентом и последующей обработке аммиачной водой при pH 8–9 и температуре 25  $^\circ\text{C}$  позволяет получить аморфный кремнезем с содержанием примесей менее  $1 \cdot 10^{-4}$  мас. %, удельной площадью поверхности 360  $\text{м}^2/\text{г}$ , диаметром частиц около 10 нм. Предложенная схема переработки техногенного сырья может обеспечить получение аморфного кремнезема, соответствующего требованиям ГОСТ 14922–77 на Аэросил, а также целого ряда функциональных материалов на основе оксидов кремния.

## Список источников

1. Agrawal S., Dhawan N. Evaluation of red mud as a polymetallic source – A review // Miner. Eng. Vol. 171. 2021. Art. 107084.
2. Thorat D. D., Tripathi B. M., Sathiyamoorthy D. Extraction of beryllium from Indian beryl by ammonium hydrofluoride // Hydrometallurgy. Vol. 109. I. 1–2. 2011. P. 18–22.
3. Laptash N., Maslennikova I. Hydrofluoride decomposition of natural materials including zirconium-containing minerals // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2016. Vol. 112. Art. 012024.
4. Андреев А. А., Дьяченко А. Н., Крайденко Р. И. Фтороаммонийный способ переработки ильменита // Химическая промышленность сегодня. 2007. № 9. С. 13–17.
5. Medyankina I. S., Pasechnik L. A. Hydrofluoride processing of tailings from wet magnetic separation of titanomagnetite to obtain amorphous silicon dioxide // ChemChemTech. 2023. Vol. 66. № 2. P. 70–77.
6. Медянкина И. С., Скачков В. М., Пасечник Л. А. Кинетика гидрохимического фторирования кремнийсодержащих отходов титаномagnetитовых руд // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2021. № 13. С. 900–909.
7. Zhu Z.-S., Yu X.-J., Qu J., Jing Ya-Q., Abdelkrim Y., Yu Z.-Zh. 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 // Applied Catalysis B: Environmental. 2020. Vol. 261. Art. 118238.
8. Zheng Yu, Wang Chong, Zhou Shuai, Luo Chaoqun. The self-gelation properties of calcined wollastonite powder // Construction and Building Materials. 2021. Vol. 290. Art. 123061.

9. Medyankina I. S., Pasechnik L. A. Synthesis of wollastonite from amorphous  $\text{SiO}_2$  obtained from technogenic waste // Mendelev 2021 : Book of abstracts XII International Conference on Chemistry for Young Scientists, Saint Petersburg, 06–10 September 2021. P. 286.
10. Пат. № 2784195 C1 Российская Федерация, МПК В 01 J 21/08, В 01 J 23/89, В 01 J 29/035. Фотокатализатор и способ его получения: № 2022122555 : заявл. 22.08.2022 : опубл. 23.11.2022 / Пасечник Л. А., Светлакова К. И., Медянкина И. С. [и др.] ; заявитель ФГБУН ИХТТ УрО РАН.
11. Медянкина И. С., Светлакова К. И., Пасечник Л. А. Формирование гидроксосиликата кобальта в матрице аморфного кремнезема // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2022. № 14. С. 800–810.

## References

1. Agrawal S., Dhawan N. Evaluation of red mud as a polymetallic source — A review. *Miner. Eng.*, vol. 171, 2021, art. 107084.
2. Thorat D. D., Tripathi B. M., Sathiyamoorthy D. Extraction of beryllium from Indian beryl by ammonium hydrofluoride. *Hydrometallurgy*, vol. 109, no. 1–2, 2011, pp. 18–22.
3. Laptash N., Maslennikova I. Hydrofluoride decomposition of natural materials including zirconium-containing minerals. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2016, vol. 112, art. 012024.
4. Andreev A. A., D'yachenko A. N., Krajdenko R. I. Ftoroammonijnyj sposob pererabotki il'menita [Fluoro-ammonium method for processing ilmenite]. *Himicheskaya promyshlennost' segodnya* [Chemical industry today], 2007, no. 9, pp. 13–17. (In Russ.).
5. Medyankina I. S., Pasechnik L. A. Hydrofluoride processing of tailings from wet magnetic separation of titanomagnetite to obtain amorphous silicon dioxide. *ChemChemTech*, 2023, vol. 66, no. 2, pp. 70–77.
6. Medyankina I. S., Skachkov V. M., Pasechnik L. A. Kinetika gidrohimicheskogo fluorirovaniya kremnijsoderzhashchih otdobov titanomagnetitovykh rud [Kinetics of hydrochemical fluorination of silicon-containing wastes of titanomagnetite ores]. *Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physicochemical aspects of studying clusters, nanostructures and nanomaterials], 2021, No. 13, pp. 900–909. (In Russ.).
7. Zhu Z.-S., Yu X.-J., J. Qu, Jing Ya-Q., Abdelkrim Y., Yu Z.-Zh. 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. *Appl. Catal. B.*, 2020, vol. 261, 118238.
8. Zheng Y., Wang C., Zhou S., Luo C. The self-gelation properties of calcined wollastonite powder. *Construction and Building Materials*, 2021, vol. 290, pp. 123061.
9. Medyankina I. S., Pasechnik L. A. Synthesis of wollastonite from amorphous  $\text{SiO}_2$  obtained from technogenic waste. Mendelev 2021: Book of abstracts XII International Conference on Chemistry for Young Scientists, Saint Petersburg, 06–10 September 2021, pp. 286.
10. Patent No. 2784195 C1 Rossijskaya Federaciya [Russian Federation], МПК В 01 J 21/08, В 01 J 23/89, В 01 J 29/035. *Fotokatalizator i sposob ego polucheniya* [Photocatalyst and method for its production]: № 2022122555 : appl. 22.08.2022 : publ. 23.11.2022 / L. A. Pasechnik, K. I. Svetlakova, I. S. Medyankina [etc.] ; applicant ISSCh UB RAS. (In Russ.).
11. Medyankina I. S., Svetlakova K. I., Pasechnik L. A. Formirovanie gidroksosilikata kobal'ta v matrice amorfного кремнезема [Formation of cobalt hydroxysilicate in an amorphous silica matrix]. *Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physicochemical aspects of studying clusters, nanostructures and nanomaterials], 2022, no. 14, pp. 800–810. (In Russ.).

## Информация об авторах

**И. С. Медянкина** — научный сотрудник;

**Л. А. Пасечник** — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник.

## Information about the authors

**I. S. Medyankina** — Researcher;

**L. A. Pasechnik** — PhD (Chemistry), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.  
The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.