Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 13

ТВЕРЬ 2021

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2021

© Тверской государственной
университет, 2021

УДК 628.54/316.13+546.56:542

Оригинальная статья

КИНЕТИКА ГИДРОХИМИЧЕСКОГО ФТОРИРОВАНИЯ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ РУД

И.С. Медянкина, В.М. Скачков, Л.А. Пасечник

ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

620990, Россия, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91

pasechnik@ihim.uran.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.900

Аннотация: Предложен способ получения высокодисперсного аморфного кремнезема из отходов обогащения низкотитанистых ванадий содержащих титаномagnetитов АО «ЕВРАЗ Качканарский ГОК» – хвостов мокрой магнитной сепарации. Применение раствора гидрофторида аммония (NH_4HF_2) позволяет практически селективно извлечь кремний в раствор в виде гексафторосиликата аммония. Степень извлечения кремния раствором 1,0–2,5 мас.% NH_4HF_2 за 6 часов составляет 46%. Диффузионный процесс выщелачивания кремния из ХММС описывается кинетическим уравнением $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 0,0043 \cdot \exp(-5230 / RT) \cdot \tau$. Аморфный кремнезем SiO_2 , полученный золь-гель методом из фторидного кремнийсодержащего раствора, имеет высокоразвитую поверхность $S_{red} = 320 \text{ м}^2/\text{г}$, рассчитанный из средней плотности «белой сажи» размер частиц составляет $d_{med} = 10 \text{ нм}$. Увеличение концентрации NH_4HF_2 до 20 мас.% приводит к повышению растворимости кремния, а также других компонентов хвостов мокрой магнитной сепарации, которые являются нежелательными примесями в конечном продукте SiO_2 . В целом показана перспективность гидрохимического выщелачивания кремнийсодержащих промышленных отходов – хвостов мокрой магнитной сепарации слабыми растворами гидрофторида аммония для синтеза чистого аморфного SiO_2 .

Ключевые слова: хвосты мокрой магнитной сепарации, аморфный кремнезем, гидрофторид аммония, фторирование, кинетика процесса.

1. Введение

Металлургические предприятия оказывают негативное влияние на окружающую среду и экологическую обстановку в местах своего расположения. С ростом объемов выпуска ценной продукции растет и количество сточных вод, отходящих газовых выбросов, а также твердых остатков от переработки природного минерального сырья. В отвалах АО «ЕВРАЗ Качканарский ГОК» накоплено более 20 млн. тонн кремнийсодержащих отходов обогащения титаномagnetитовой руды и еще большее количество вскрышной породы. Известны работы по повторному обогащению железорудных хвостов с применением магнитной сепарации с эффективным выделением слабомагнитных минералов [1], по использованию этих отходов в материалах строительного назначения [2, 3], в производстве керамических изделий [4], катализаторов [5], пигментов для красок [6]. Данные разработки связаны с использованием

концентрированных кислот, щелочей, высоких температур и давления, поскольку хвосты мокрой магнитной сепарации титаномагнетитов (ХММС) являются упорным трудно вскрываемым сырьем. В тоже время, решение проблемы утилизации техногенных отходов должно быть связано с созданием комплексных подходов к их переработке и получению ценных материалов.

Кремнийсодержащие техногенные отходы могут оказаться перспективным сырьем для получения аморфного кремнезема, который необходим в различных областях промышленности и пользуется большим спросом на отечественном и зарубежном рынках. Разнообразное применение имеют кремнеземные адсорбенты и поглотители, носители активной фазы в катализаторах и в газовой хроматографии; высокодисперсные наполнители, а также армирующие волокна для полимерных систем; загустители дисперсионных сред, связующие для формовочных материалов, наполнители в фармацевтической промышленности, стабилизаторы суспензий и др. [7]. Развивается химическое модифицирование поверхности дисперсного кремнезема, что дает возможность направленно изменять адсорбционные свойства и технологические характеристики композиционных материалов. Таким образом, рост исследований в областях науки и техники, базирующихся на применении различных форм кремнезема, показывает актуальность использования кремнийсодержащих отходов и создания новых процессов переработки сырья с целью получения чистой силикатной продукции.

Особый интерес при утилизации накопленного техногенного сырья представляет создание технологий с минимальными выбросами и возобновляемыми реагентами. Примером такого подхода может служить фторидная технология с применением в качестве активного реагента гидрофторида аммония NH_4HF_2 [8].

Целью наших исследований было изучение кинетики и механизма гидрохимического фторирования ХММС с последующим получением аморфного кремнезема золь-гель методом из фторидных растворов.

2. Экспериментальная часть

Методы аттестации материалов и свойств

Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре Shimadzu XRD-7000, излучение $CuK\alpha$, диапазон 2θ 10–70°, шаг 0,03°. Морфология и элементный состав образцов были изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM6390LA, снабженного рентгеновским спектрометром EDS Inca Energy 250 (Japan). Удельная поверхность, площадь и объем пор определены методом низкотемпературной адсорбции азота на установке Micromeritics Gemini VII2390 (USA). Средний размер

частиц определен методом лазерной дифракции на анализаторе HORIBA LA-950V2. Значение pH контролировали с помощью иономера АНИОН 4154 (Россия), концентрацию компонентов устанавливали методом масс-спектрометрии ИСП-МС ELAN 9000 (Perkin Elmer).

Выщелачивание ХММС

В работе в качестве кремнийсодержащего сырья использовали ХММС следующего состава, мас.% 6,1–6,5 $Fe_{общ}$, 46,0–47,9 SiO_2 , 19,0–20,2 CaO , 13,7–20,0 MgO , 6,8–7,0 Al_2O_3 и др. Фазовый состав ХММС (см. рис. 1) представлен минералами – пироксен, амфибол и плагиоклаз.

Рис. 1. Рентгенограмма ХММС, фазы: 1 – пироксен $Ca(Mg, Fe, Al)(Si, Al)_2O_6$, 2 – амфибол $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$, 3 – плагиоклаз $NaAlSi_3O_8 - CaAl_2Si_2O_8$.

Для извлечения кремния в виде гексафторосиликата аммония $(NH_4)_3SiF_6$ навеску ХММС вносили в раствор 1,0–20 мас.% NH_4HF_2 при соотношении Ж:Т = 4:1 с выдержкой пульпы при перемешивании при различных температурах. По окончании выдержки кремнийсодержащий фторидный раствор отделяли от нерастворимого остатка и использовали в золь-гель синтезе аморфного кремнезема.

Золь-гель синтез SiO_2

Для формирования и осаждения геля SiO_2 в кремнийсодержащий фторидный раствор при непрерывном перемешивании по каплям добавляли раствор 25 мас.% NH_4OH для постепенного снижения величины pH от 3 до 9 при комнатной температуре. Образующийся золь малорастворимой кремниевой кислоты формирует агрегаты, при этом

протекают процессы конденсации, сопровождаемые выделением воды и формированием коллоидных частиц кремнезема. Гель подвергали старению от 1 час. до 3 суток и отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой от растворимых примесей, сушили при 100 °С и исследовали различными методами.

3. Результаты и обсуждение

Процесс выщелачивания ХММС раствором NH_4HF_2 основан на избирательном растворении кремния и его отделении от других компонентов сырья благодаря хорошей растворимости образующегося $(NH_4)_3SiF_6$ в воде: 217,8 г/л при 26,7 °С и 369,3 г/л при 68,3 °С. С повышением в растворах концентрации фторокремниевой кислоты H_2SiF_6 или фторида аммония NH_4F растворимость $(NH_4)_3SiF_6$ снижается [9]. Ранее нами было показано [10], что при использовании 20–40 % раствора NH_4HF_2 при температурах 90–95 °С $\geq 90\%$ Si переходит в раствор в течение 4–5 часов. Взаимодействие реагента NH_4HF_2 с основным минералом ХММС – пироксеном $CaMgSi_2O_6$ термодинамически возможно в стандартных условиях без притока энергии извне в соответствии с реакцией (1), где $\Delta G^\circ_{298} = -244,3$ кДж:

В тоже время обработка концентрированными растворами NH_4HF_2 многокомпонентного сырья, в частности ХММС, приводит к появлению в кремнийсодержащих растворах существенного количества хорошо растворимых фтороаммонийных комплексных солей алюминия, железа, титана, а также малорастворимых взвесей фторидов кальция и магния, которые могут переходить в конечный продукт – кремнезем. На основе данных химического и рентгенофазового анализов для рассчитанного в виде оксидов состава ХММС полное фторирование всех компонентов может быть записано в виде следующего уравнения (2):

Для устранения снижения растворения примесных элементов было изучено выщелачивание ХММС разбавленными растворами NH_4HF_2 . Кинетические зависимости извлечения кремния были получены при использовании растворов 1,0 и 2,5 мас.% NH_4HF_2 при температуре 90 °С и одинаковых параметрах гидролитического осаждения кремнегеля из фторидных растворов аммиаком. Степень извлечения рассчитывали по формуле: $\alpha = m_n/m_0 \cdot 100\%$, где m_n – масса образовавшегося SiO_2 , m_0 –

теоретически возможное его количество. Как можно заметить (см. рис. 2 а) извлечение кремния раствором 1,0 мас.% NH_4HF_2 за 6 часов увеличилось более чем в 2,5 раза, но не превысило 50% от взятого с сырьем кремния. Повышение концентрации реагента до 2,5 мас.% позволило увеличить извлечение уже за 1 час и выйти на близкое к равновесному значению примерно за 4–5 часов. Таким образом, за 6 час. обработки при выбранных концентрациях реагента практически достигается растворимость кремния в виде $(NH_4)_3SiF_6$, при этом извлечение составило всего 46 %.

Применение ультразвука (УЗ, 35 кГц) взамен перемешивания благодаря созданию вибрационных эффектов также может способствовать разрушению упорной матрицы оксидов. Использование УЗ обработки пульпы при выщелачивании 2,5 мас.% раствором NH_4HF_2 в первые часы (1–3 ч) привело к снижению эффективности процесса. Увеличение продолжительности обработки до 4 час. и более позволило выйти на значения близкие к максимальным для данной концентрации реагента.

Рис. 2. Кинетические кривые извлечения кремния из ХММС: а – при 90°C и концентрациях NH_4HF_2 : 1 – 1,0 мас.% и 2 – 2,5 мас.% при перемешивании; 3 – 2,5 мас.% с обработкой ультразвуком; б – 10 мас.% NH_4HF_2 при температурах: 1 – 40 °С, 2 – 50 °С, 3 – 70 °С, 4 – 90 °С.

Одним из важнейших факторов, оказывающих влияние на скорость химических реакций, является температура. Ее влияние на выщелачивание кремния оценено при взаимодействии ХММС с 10 мас.% раствором NH_4HF_2 . Кинетические зависимости на рис. 2 б свидетельствуют, что на

растворение кремния в большей степени оказывает влияние рост температуры, а не продолжительность процесса. При 40 °С за 4 час. из сырья растворяется 19% SiO_2 , 28 % SiO_2 – при 50 °С и 44 % SiO_2 – при 90 °С.

Экспериментальные данные использованы для вывода аналитического уравнения, связывающего степень превращения вещества от времени и температуры. По количеству растворившегося при выщелачивании 10 мас.% раствором NH_4HF_2 за определенные промежутки времени τ при заданных температурах T и выделенного SiO_2 вычислены кинетические параметры – константы скорости k_T и энергия активации E_a (см. Таблицу 1). Энергию активации рассчитывали по уравнению Аррениуса в линеаризованной форме. Процесс характеризуется низкими значениями констант скорости и энергии активации. Экспериментальные кинетические кривые наиболее точно описываются уравнением «сокращающейся сферы» (Грея-Веддингтона):

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_T \cdot \tau. \quad (3)$$

Таблица 1. Кинетические параметры фторирования ХММС 10 мас.% NH_4HF_2 .

T, K	$\ln k_T$	k_T, c^{-1}	$E_a, \text{кДж/моль}$
313	-12,27	$4,69 \cdot 10^{-6}$	5,23
323	-11,86	$7,10 \cdot 10^{-6}$	
343	-11,45	$1,06 \cdot 10^{-5}$	
363	-11,43	$1,09 \cdot 10^{-5}$	

Из зависимости логарифма константы скорости $\ln k_T$ от величины обратной температуры для интервала температур 40–90 °С найдена энергия активации, которая составила 5,23 кДж/моль. Рассчитанное значение энергии активации указывает на то, что процесс выщелачивания ХММС протекает в диффузионной области и лимитируется скоростью диффузии и массопередачи реагента к зоне реакций, а также через пограничный слой продуктов других реакций. Для выщелачивания кремния из ХММС записано кинетическое уравнение (4):

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 0,0043 \cdot \exp(-5230 / RT) \cdot \tau. \quad (4)$$

Полученные кинетические зависимости свидетельствуют, что даже при введении стехиометрического количества реагента по реакции (1) полное извлечение кремния из ХММС не достигается за рассматриваемые интервалы времени. Стоит отметить, что в первую очередь NH_4HF_2 расходуется на взаимодействие с более активными компонентами ХММС, содержащими соединения кальция и магния с образованием

малорастворимых CaF_2 и MgF_2 , что согласуется с проведенными термодинамическими расчетами [10].

Оксид кремния является основным компонентом ХММС, но образование и переход в раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ затрудняется вследствие пассивации поверхности твердых частиц сырья взаимодействующими в первую очередь и осаждающимися малорастворимыми фторидами. Поэтому активное перемешивание с обновлением поверхности, тщательный размол сырья, а также небольшой избыток реагента могут повысить извлечение кремния в той же мере, что и температура и время обработки. В то же время, увеличение концентрации реагента при фторировании многокомпонентного сырья приводит к повышению содержания примесей в конечном продукте – кремнеземе. Кроме того, отделенный от нерастворимого остатка кремнийсодержащий раствор пересыщается по фториду аммония, что в последующем процессе осаждения кремнезема приводит к повышенному расходу аммиака. Таким образом, при использовании перемешивания или кавитационного воздействия выход продукта существенно не изменяется, по-видимому, количества реагента 1,0–2,5 мас.% и даже 10 мас.% является недостаточным. В то же время более низкие концентрации реагента 1,0–2,5 мас.% приводят к получению более чистого продукта с минимальным количеством примесей.

Рис. 3. СЭМ изображение SiO_2 , полученного из ХММС.

СЭМ-изображение (см. рис. 3) демонстрирует внешний вид полученного золь-гель методом продукта. РФА показал наличие широкой полосы, локализованной в левой части с максимумом угла 2θ при $22,5^\circ$, что подтверждает аморфное состояние SiO_2 с отсутствием какой-либо

упорядоченной кристаллической структуры. Способность не прокаленного продукта к слеживанию приводит к появлению агрегатов, что объясняет величину среднего размера частиц d_{med} равную 180 нм. Однако высокое значение площади удельной поверхности S_{red} равное 320 м²/г и малый объемом пор $V_p = 0,02–0,05$ см³/г позволяют отнести полученный SiO₂ к выпускаемой в настоящее время в промышленности «белой саже».

Таблица 2. Структурные свойства SiO₂.

S_{red} , м ² /г	V_p , см ³ /г	S_p , м ² /г	d_{med} , мкм	d_{calc} , нм
320,31	0,058355	97,4745	0,18	10

С использованием величины средней плотности ρ для различных видов «белой сажи» равной 1875 кг/м³ диаметр частиц синтезированного аморфного кремнезема d_{calc} , рассчитанный по формуле (5), составил 10 нм.

$$D = 6 / (S_{red} \cdot \rho) \quad (5)$$

Характеристики поверхности и средний размер частиц позволяют отнести полученный кремнезем к адсорбционным материалам, в которых поры практически отсутствуют, а сорбция определяется поверхностью.

4. Заключение

Изучено выщелачивание ХММС разбавленными растворами 1,0 ; 2,5 ; 10 мас.% гидрофторида аммония. Установлено, что взаимодействие наиболее активных кальций и магний содержащих компонентов сырья происходит в первую очередь с образованием простых фторидов. Последние пассивируют поверхность твердых частиц сырья, замедляя скорость реакции образования и растворения гексафторосиликата аммония. Внутренняя диффузия реагента через слой продуктов лимитирует процесс извлечения кремния при выщелачивании ХММС, рассчитаны параметры кинетического уравнения.

С использованием золь-гель метода из фторидных растворов получен высокодисперсный аморфный кремнезем с незначительным содержанием примесей.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН.

Библиографический список:

1. Современные технологии переработки техногенного сырья / науч. ред. К.В. Булатов, Г.И. Газалеева. – Екатеринбург: АО «ИПП «Уральский Рабочий», 2019. – 200 с.
2. **Han, F.** Properties of steam-cured precast concrete containing iron tailing powder / F. Han, S. Song, J. Liu, S. Huang // Powder Technology. – 2019. – V. 345. – P. 292-299. DOI: 10.1016/j.powtec.2019.01.007.

3. Liu, S. Study on the grinding kinetics of copper tailing powder / S. Liu, Q. Li, J. Song // *Powder Technology*. – 2018. – V. 330. – P. 105-113. DOI: 10.1016/j.powtec.2018.02.025.
4. Das, S.K. Exploitation of iron ore tailing for the development of ceramic tiles / S.K. Das, S. Kumar, P. Ramachandrarao // *Waste Management*. – 2000. – V. 20. – I. 8. – P. 725-729. DOI: 10.1016/S0956-053X(00)00034-9.
5. Augusto, T.M. Iron ore tailings as catalysts for oxidation of the drug paracetamol and dyes by heterogeneous / T. Augusto, P. Chagas, D.L. Sangiorge et al. // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2018. – V. 6. – I. 5. – P. 6545-6553. DOI: 10.1016/j.jece.2018.09.052.
6. Galvão, J.L.B. 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. – V. 200. – P. 412-422. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.07.313.
7. На жарова, Л.Н. Получение микрочастиц «белой сажи» из кислых золей / Л.Н. На жарова, Д.И. Галимбекова // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2010. – № 8. – С. 284-287.
8. Мельниченко, Е.И. Фторидная переработка редкометаллических руд Дальнего Востока / Е.И. Мельниченко. – Владивосток: Дальнаука, 2002. – 268 с.
9. Ахметова, Т.Г. Химическая технология неорганических веществ / Т.Г. Ахметова. – М.: Высшая школа, 2002. – 534 с.
10. Medyankina, I.S. Synthesis of nanosized silica from industrial waste and its characteristics / I.S. Medyankina, L.A. Pasechnik // *AIP Conference Proceedings*. 2020. – V. 2313. – I. 1. – P. 050020-1-050020-6. DOI: 10.1063/5.0032199.

References:

1. *Sovremennye tekhnologii pererabotki tekhnogennogo syr'ya* [Modern technologies for processing technogenic raw materials], ed. by K.V. Bulatov, G.I. Gazaleeva. Ekaterinburg, Ural'skij Rabochij Publ., 2019. 200 p. (In Russian).
2. Han F., Song S., Liu J., Huang S. Properties of steam-cured precast concrete containing iron tailing powder, *Powder Technology*, 2019, vol. 345, pp. 292-299. DOI: 10.1016/j.powtec.2019.01.007.
3. Liu S., Li Q., Song J. Study on the grinding kinetics of copper tailing powder, *Powder Technology*, 2018, vol. 330, pp. 105-113. DOI: 10.1016/j.powtec.2018.02.025.
4. Das S.K., Kumar S., Ramachandrarao P. Exploitation of iron ore tailing for the development of ceramic tiles, *Waste Management*, 2000, vol. 20, issue 8, pp. 725-729. DOI: 10.1016/S0956-053X(00)00034-9.
5. Augusto T.M., Chagas P., Sangiorge D.L. et al. Iron ore tailings as catalysts for oxidation of the drug paracetamol and dyes by heterogeneous, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, vol. 6, issue 5, pp. 6545-6553. DOI: 10.1016/j.jece.2018.09.052.
6. Galvão J.L.B., Andrade H.D., Brigolini G.J. et al. Reuse of iron ore tailings from tailings dams as pigment for sustainable paints, *Journal of Cleaner Production*, 2018, vol. 200, pp. 412-422. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.07.313.
7. Nazharova L.N., Galimbekova D.I. Poluchenie mikrochastich «beloj sazhi» iz kislykh zolej [The obtaining of fine colloidal silica from acidic sols], *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta [Kazan Technological University Bulletin]*, 2010, no. 8, pp. 284-287. (In Russian).
8. Mel'nichenko E.I. *Ftoridnaya pererabotka redkometall'nykh rud Dal'nego Vostoka* [Fluoride processing of rare metal ores of the Far East]. Vladivostok, Dal'nauka Publ., 2002, 268 p. (In Russian).
9. Ahmetov T.G. *Khimicheskaya tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv* [Chemical technology of inorganic substances]. Moscow, Vysshaja shkola Publ., 2002, 534 p. (In Russian).
10. Medyankina I.S., Pasechnik L.A. Synthesis of nanosized silica from industrial waste and its characteristics, *AIP Conference Proceedings*, 2020, vol. 2313, issue 1, pp. 050020-1- 050020-6. DOI: 10.1063/5.0032199.

Original paper

KINETICS ASPECT OF HYDROCHEMICAL FLUORINATION OF SILICON- CONTAINING INDUSTRIAL WASTE

I.S. Medyankina, V.M. Skachkov, L.A. Pasechnik

Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia

DOI: DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.900

Abstract: A method for producing amorphous silica from the enrichment wastes of low-titanium vanadium containing titanomagnetites of JSC «EVRAZ ZSMK» – wet magnetic separation tailings is proposed. The use of a NH_4HF_2 solution makes it possible to practically selectively extract silicon

into the solution in the form of ammonium hexafluorosilicate. The extraction of silicon with 1,0–2,5 wt.% NH_4HF_2 solution for 6 hours reached 46 %. The diffusion process of the silicon extraction is described by the kinetic equation $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 0,0043 \cdot \exp(-5230 / RT) \cdot \tau$. Amorphous silica obtained by the sol-gel method from a fluoride silicon-containing solution has a highly developed surface 320 m²/g, the particle size calculated from the average density of «white carbon black» is of 10 nm. The increase in concentration to 20 wt. % NH_4HF_2 leads to the rise of the silicon solubility and of other tailings components, which are unwanted impurities in the final product. In general, it is shown that the hydrochemical leaching of silicon-containing industrial waste – tailings with weak solutions of ammonium hydrofluoride is promising for the synthesis of pure amorphous silica.

Keywords: wet magnetic separation tailings, amorphous silica, ammonium hydrofluoride, fluorination, kinetics of the process.

Медянкина Ирина Сергеевна – аспирант, младший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»

Скачков Владимир Михайлович – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»

Пасечник Лилия Александровна – к.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»

Irina S. Medyankina – postgraduate student, Junior Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Vladimir M. Skachkov – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Liliya A. Pasechnik – Ph. D., Leading Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Поступила в редакцию/received: 27.08.2021; после рецензирования/revised: 21.09.2021; принята/accepted: 25.09.2021.