

УДК 622.7:544.3:004.42:004.67
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4551
Шифр специальности ВАК: 01.06.00

Химическая термодинамика фторидно-аммониевой переработки золошлаковых техногенных отходов

А.А. Пушкин[✉], В.С. Римкевич, И.В. Гиренко

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Россия, г. Благовещенск

[✉]pushkin@ascnet.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования обусловлена необходимостью замещения импорта глинозема в алюминиевой промышленности его производством из отечественного сырья с целью решения проблемы сырьевой безопасности и накоплением большого количества золошлаковых техногенных отходов предприятий теплоэнергетики, которые, с одной стороны, нарушают экологическую обстановку, а с другой стороны, являются своего рода полезными ископаемыми, находящимися на поверхности Земли, и, следовательно, не требуют затрат на их добычу из недр. *Цель.* Изучение химической термодинамики реакций фторидно-аммониевой переработки техногенного золошлакового сырья с целью оптимизации технологического процесса с использованием программы для предварительных расчетов термодинамики химических реакций. *Методы.* Теоретический анализ, компьютерный расчет, экспериментальное исследование с использованием химического, рентгенофазового, эмиссионного и абсорбционного спектральных и других видов анализа. *Результаты и выводы.* Изучена химическая термодинамика фторидно-аммониевой технологии переработки золошлаковых техногенных отходов предприятий теплоэнергетики Амурского региона, в ходе которой получались различные полезные продукты: наноразмерный аморфный кремнезем, глинозем марок Г0 и Г1, красный железо-оксидный пигмент Fe₂O₃, концентрат (Ca, Y)F₂, обогащенный редкоземельными и тугоплавкими элементами, благородными металлами и другими полезными компонентами. Для предварительных расчетов термодинамики химических реакций применялась vb-программа, использующая базу данных о величинах термодинамических потенциалов и их производных для более 300 химических веществ, созданную авторами на основе текстового файла. Программа позволяет вычислять изменения энтальпии, потенциала Гиббса, константы равновесия, а также погрешности вычисления изменений потенциала Гиббса и энтальпии.

Ключевые слова: термодинамические расчеты, термодинамические потенциалы, химическая реакция, вероятное направление реакции, процедура, база данных, элемент управления

Для цитирования: Пушкин А.А., Римкевич В.С., Гиренко И.В. Химическая термодинамика фторидно-аммониевой переработки золошлаковых техногенных отходов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 12. – С. 38–47. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4551

UDC 622.7:544.3:004.42:004.67
DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4551

Chemical thermodynamics of fluoride-ammonium processing of ash and slag technogenic waste

A.A. Pushkin[✉], V.S. Rimkevich, I.V. Girenko

Institute of geology and nature management FEB RAS, Blagoveshchensk, Russian Federation

[✉]pushkin@ascnet.ru

Abstract. Relevance. The need to replace the import of alumina in the aluminum industry with its production from domestic raw materials for solving the problem of raw material safety, and accumulation of a large amount of ash and slag technogenic waste of thermal power plants. On the one hand, they violate the environmental situation, and, on the other hand, are a kind of minerals located on the surface of the Earth and, therefore, are not required the cost of their extraction from the bowels of

the earth. **Aim.** To study chemical thermodynamics of reactions of ammonium fluoride processing of technogenic ash and slag raw materials in order to optimize the technological process using a program for preliminary calculations of thermodynamics of chemical reactions. **Methods.** Theoretical analysis, computer calculation, experimental research using chemical, X-ray phase, emission and absorption spectral and other types of analysis. **Results and conclusions.** The authors have studied chemical thermodynamics of ammonium fluoride technology for processing ash and slag man-made waste from thermal power plants of the Amur region. They obtained various useful products: nanoscale amorphous silica, alumina grades G0 and G1, red iron oxide pigment Fe_2O_3 , concentrate $(\text{Ca}, \text{Y})\text{F}_2$ enriched with rare earth and refractory elements, noble metals and other useful components. For preliminary calculations of thermodynamics of chemical reactions, the authors applied a vb program with thermodynamic potentials and their derivatives of more than 300 chemicals database, which they created on the basis of a text file. The program allowed calculating the changes of enthalpy, Gibbs potential, equilibrium constants, as well as errors of calculations of Gibbs potential and enthalpy changes.

Keywords: thermodynamic calculations, thermodynamic potentials, chemical reaction, probable direction of reaction, procedure, database, control element

For citation: Pushkin A.A., Rimkevich V.S., Girenko I.V. Chemical thermodynamics of fluoride-ammonium processing of ash and slag technogenic waste. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 12, pp. 38–47. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4551

Введение

В связи с ужесточением санкционной политики Запада по отношению к России становится актуальным импортозамещение как технологий, так и сырья. В частности, в алюминиевой промышленности России предполагается замещение импорта глинозема производством его из небокситового сырья. В настоящее время АО «РУСАЛ Ачинск» (Красноярский край) производит 1 млн т глинозема в год из богатых уртитовых руд Кия-Шалтырского месторождения без их обогащения. К 2034 г. РУСАЛ планирует создание на территории Красноярского края, ближе к месторождениям каолинов, завода по производству глинозема из каолина мощностью до 1 млн т. Предполагаемым источником небокситового сырья является также зола [1].

Постановка задачи

В ИГиП ДВО РАН развивается фторидно-аммониевая технология переработки небокситового алюмосиликатного сырья, использующая в качестве фторирующего реагента гидрофторид аммония и сублимационную стадию очистки [2]. Фторидно-аммониевая технология малоотходна, не требует использования высоких температур, как в случае металлургических методов [3], а потому сопровождается низкими материальными и энергетическими затратами [4], поэтому исследователи подробно изучают как аммониевую $[\text{NH}_4]^+$ [5], так и бифторидную $[\text{HF}_2]^-$ [6] группы, а также воздействие расплава гидрофторида аммония на матрицы различных минералов [7–9]. Технология может успешно использоваться для переработки золошлаковых отходов ТЭЦ, которые, в связи с их накоплением в золоотвалах, являются одним из основных видов сырья, исследования которого проводятся в настоящее время в Амурском регионе [2]. В мире зола также вызывает значительный интерес

ввиду того, что содержит значительное количество полезных компонентов, например редкоземельных элементов [10, 11].

В процессе оптимизации технологических процессов переработки сырья встает задача предварительного определения вероятных направлений протекания [12] и математической обработки экспериментальных данных по кинетике химических реакций [13].

Данная работа посвящена применению программы по химической термодинамике к расчетам изменений потенциала Гиббса химических реакций в технологической цепи фторидно-аммониевой переработки золы предприятий теплоэнергетики. Программа создана на языке Visual Basic с динамическим подключением к базе данных на основе текстового файла и управляется ею при помощи специальной процедуры.

Теоретическая часть

Состояние физико-химической системы при постоянном давлении описывают изобарно-изоэнтальпийный ΔH и изобарно-изотермический ΔG потенциалы. Изменение энтальпии ΔH при $p = \text{const}$ представляет собой тепловой эффект химической реакции $Q = -\Delta H$. Тепловой эффект химической реакции вычисляется по конкретному термохимическому уравнению реакции. В этой химической реакции вещества берутся в количествах молей, равных стехиометрическим коэффициентам уравнения. Часто тепловой эффект относят к 1 моль какого-то вещества-продукта реакции.

Для вычисления теплового эффекта химической реакции используется уравнение Кирхгофа [14], которое при малом изменении теплоемкости в исследуемом диапазоне температур для изменения энтальпии системы ΔH_T в ходе реакции при данной температуре T дает уравнение

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_p^0 (T - 298), \quad (1)$$

где $\Delta H_{298}^0 = \sum_{\text{прод } i} k_{\text{прод } i} (\Delta H_{298,i}^0) - \sum_{\text{исх } j} k_{\text{исх } j} (\Delta H_{298,j}^0)$ – изменения энтальпии системы в течение реакции при стандартной температуре 298 К; $\Delta H_{298,i}^0$ и $\Delta H_{298,j}^0$ – изменения энтальпии при образовании из простых веществ 1 моля i -го продукта и j -го реагента, соответственно, в стандартных условиях; $\Delta C_p^0 = \sum_{\text{прод } i} k_{\text{прод } i} (C_{p,i}^0 (T - 298)) - \sum_{\text{исх } j} k_{\text{исх } j} (C_{p,j}^0 (T - 298))$ – разность между суммой теплоемкостей продуктов и суммой теплоемкостей исходных веществ при стандартных условиях; $C_{p,i}^0$ и $C_{p,j}^0$ – значения молярной теплоемкости при стандартных условиях и постоянном давлении для данного продукта и данного реагента, соответственно; $k_{\text{прод } i}$, $k_{\text{исх } j}$ – стехиометрические коэффициенты i -го продукта и j -го исходного вещества, соответственно.

Изобарно-изотермический потенциал, или свободная энергия Гиббса G , является функцией состояния системы $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ и определяет термодинамически вероятное направление протекания химической реакции при данной температуре: прямое при $\Delta G < 0$ и обратное при $\Delta G > 0$.

По закону Гесса изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции ΔG_T при абсолютной температуре T (К) при слабой температурной зависимости энтропий реагентов и продуктов реакции в исследуемом диапазоне температур имеет вид [14]

$$\Delta G_T = \Delta G_{298}^0 - \Delta S_{298}^0 (T - 298), \quad (2)$$

где $\Delta G_{298}^0 = \sum_{\text{прод } i} k_{\text{прод } i} (\Delta G_{298,i}^0) - \sum_{\text{исх } j} k_{\text{исх } j} (\Delta G_{298,j}^0)$ – изменения энергии Гиббса в течение реакции при стандартной температуре 298 К; $\Delta G_{298,i}^0$ и $\Delta G_{298,j}^0$ – изменения энергии Гиббса при образовании из простых веществ 1 моля данного продукта и данного реагента, соответственно, в стандартных условиях; $\Delta S_{298}^0 = \sum_{\text{прод } i} k_{\text{прод } i} (S_{298,i}^0 (T - 298)) - \sum_{\text{исх } j} k_{\text{исх } j} (S_{298,j}^0 (T - 298))$ – разность между суммой энтропий продуктов и суммой энтропий исходных веществ при стандартных условиях; $S_{298,i}^0$ и $S_{298,j}^0$ – значения молярной энтропии для данного продукта и данного реагента, соответственно, при стандартных условиях.

Стандартные значения термодинамического потенциала $\Delta G_{298,i,j}^0$ и его производной $S_{298,i,j}^0$ содержались в базе данных, составленной на основе данных работ [15–17] и реализованной в виде текстового файла.

Еще одним показателем направления протекания химических реакций является константа равновесия, логарифм которой в программе вычисляется по формуле $\ln K_p = -\frac{\Delta G_T}{RT}$ (где $R = 8,31$ Дж/моль –

универсальная газовая постоянная) и является положительной величиной при прямом направлении реакции. В работе вычисления константы равновесия не используются и поэтому в таблицу не выносятся, хотя в программе предусмотрено её вычисления.

Оценим точность вычислений ΔH_T и ΔG_T по формулам (1) и (2), продифференцировав их, принимая точность значений потенциалов ΔG и ΔH , равной $\delta(\Delta G_{298}^0) \approx \delta(\Delta H_{298}^0) \approx 0,5$ КДж/моль, точность значений их производных ΔS_{298}^0 и ΔC_p^0 , равной $\delta(\Delta S_{298}^0) \approx \delta(\Delta C_p^0) \approx 0,5$ Дж/моль · К, погрешность измерения температуры, равной 1 К. Тогда погрешность вычисления ΔG_T равна сумме погрешностей вычисления ΔG_T продуктов $\delta(\Delta G_T)_{\text{прод}} = \delta\left(\sum_{\text{прод } i} k_{\text{прод } i} (\Delta G_{298,i}^0 - S_{298,i}^0 (T - 298))\right)$ и ΔG_T реагентов $\delta(\Delta G_T)_{\text{исх}} = \delta\left(\sum_{\text{исх } j} k_{\text{исх } j} (\Delta G_{298,j}^0 - S_{298,j}^0 (T - 298))\right)$.

Продифференцируем оба выражения, подставив принятые значения погрешностей термодинамических потенциалов и их производных, просуммируем их и приведем подобные слагаемые

$$\delta(\Delta G_T) = \left(\sum_{\text{прод } i} |k_{\text{прод } i}| + \sum_{\text{исх } j} |k_{\text{исх } j}|\right) (0,65 + 0,0005T) + 0,001 \left(\sum_{\text{прод } i} |k_{\text{прод } i}| S_{298,i}^0 + \sum_{\text{исх } j} |k_{\text{исх } j}| S_{298,j}^0\right).$$

Тогда относительная погрешность вычисления изменений потенциала Гиббса будет

$$\frac{\delta(\Delta G_T)}{\Delta G_T} = \frac{A + 0,001 \cdot (\sum_{\text{прод } i} |k_{\text{прод } i}| \cdot S_{298,i}^0 + \sum_{\text{исх } j} |k_{\text{исх } j}| \cdot S_{298,j}^0)}{\Delta G_T}. \quad (3)$$

Под A в формуле (3) обозначен независимый от вида вещества член

$$A = \left(\sum_{\text{прод } i} |k_{\text{прод } i}| + \sum_{\text{исх } j} |k_{\text{исх } j}|\right) (0,65 + 0,0005T), \quad (4)$$

слагаемое в скобках в формуле (3) зависит от вида вещества.

Очевидно, что точность вычисления энтальпии определяется выражением

$$\frac{\delta(\Delta H_T)}{\Delta H_T} = \frac{A + 0,001 \cdot (\sum_{\text{прод } i} |k_{\text{прод } i}| \cdot C_{p,i}^0 + \sum_{\text{исх } j} |k_{\text{исх } j}| \cdot C_{p,j}^0)}{\Delta G_T}, \quad (5)$$

в котором A вычисляется по формуле (4), а вид вещества учитывается значениями теплоемкостей по формуле (5).

Программа для расчетов

Расчеты проводились при помощи созданной авторами программы, состоящей из 12 процедур: загрузки, подключения к базе данных, вычислений и других вспомогательных процедур.

База данных, представляющая последовательность строк в текстовом файле, в каждой из которых перечислены через точку с запятой вещество, значения его энтальпии, теплоемкости, энтропии и потенциала Гиббса, подключена к программе при помощи пяти элементов управления (ЭУ) *ComboBox*. Вещества базы данных составляют список значений первого ЭУ *ComboBox*, значения каждого из параметров этого вещества составляют списки второго, третьего, четвертого и пятого ЭУ *ComboBox*. Связь между значениями из списков разных ЭУ осуществляется с помощью программы через общий номер строки.

ЭУ *ComboBox* создаются в процедуре *ToConnectDataBase*. Фрагмент кода этой процедуры, состоящий из блока *With – End With*, для двух реагентов и трех продуктов имеет вид:

```
With cmbbox
.Name = "ComboBox" & i & j & k
Dim lines As New List (Of String)
(System.IO.File.ReadAllLines (Application.StartupPath
& "\Потенциалы.txt", System.Text.Encoding.Default))
For Each line As String In lines
Dim values () As String = line.Split (";")
If values.Length = 6 Then
If i = 1 Then substance = values (1): .Items.Add (substance)
If i = 2 Then enthalpy = values (2): .Items.Add (enthalpy)
If i = 3 Then capacity = values (3): .Items.Add (capacity)
If i = 4 Then entropy = values (4): .Items.Add (entropy)
If i = 5 Then gibbs = values (5): .Items.Add (gibbs)
End If
Next
AddHandler ComboBox100.Click, AddressOf
ComboBox100_SelectedItem
AddHandler ComboBox110.Click, AddressOf
ComboBox110_SelectedItem
AddHandler ComboBox101.Click, AddressOf
ComboBox101_SelectedItem
AddHandler ComboBox111.Click, AddressOf
ComboBox111_SelectedItem
AddHandler ComboBox121.Click, AddressOf
ComboBox121_SelectedItem
End With
```

Первые строки из 5 ЭУ *ComboBox* и одного ЭУ *TextBox* (вещество, значения его двух термодинамических потенциалов, их двух производных и стехиометрический коэффициент) загружаются на вкладки «Реагенты» и «Продукты» при загрузке формы. При этом выполняется процедура *ToConnectDataBase* по запросу, расположенному в процедуре загрузки. Добавление последующих строк из шести ЭУ осуществляется нажатиями кнопок *ДобавитьРеагент* или *ДобавитьПродукт*, соответственно (рис. 1, а, б), которые запускают процедуры-обращения *ToAddReagent* или *ToAddProduct* к процедуре *ToConnectDataBase*.

Так, например, ЭУ *DataGridView* на вкладке «Потенциалы» (рис. 1, в) заполнен данными расчета реакции фторирования кварца SiO_2 гидродифто-

ридом аммония (ГДФА) NH_4HF_2 (таблица, реакция № 1). В поле со списком *Реагент* выбраны вещества SiO_2 - α -кварц и NH_4HF_2 , первый и второй реагенты, соответственно, щелчком мыши на выбранном веществе инициируется заполнение значений потенциалов, значения стехиометрических коэффициентов (СК) 1 и 3 вводятся с клавиатуры в текстовые поля для кварца и ГДФА, соответственно (рис. 1, а). Аналогично заполняется вкладка «Продукты» (рис. 1, б). Вычисления проводятся нажатием кнопки *Вычислить*.

Имеется возможность проводить расчеты для любых температур: например, в интервале от 700 до 705 °С, как показано на рис. 1, в, вычисляются значения потенциалов с шагом 1 °С. Для этого после проведения вычисления при стандартных температурах устанавливается флажок в указателе *Выбор температуры* (рис. 1, в), вводятся с клавиатуры значения температур в соответствующие поля ЭУ *DataGridView*, нажимается кнопка *Вычислить*. Нажатием кнопки *Вывод* осуществляется экспорт данных из ЭУ *DataGridView* в файл формата *Word*. Графики строятся интерполяцией при помощи метода *DrawLine* в ЭУ *PictureBox* выбором вкладки «Графики» (рис. 1, г) и выводятся в формате *bmp*. На рис. 1, г изображены зависимости изменений энтальпии ΔH и термодинамического потенциала Гиббса ΔG , логарифма константы равновесия $\ln K_p$ для реакции фторирования кварца SiO_2 гидродифторидом аммония NH_4HF_2 .

Экспериментальная часть

Для исследования выбрана электромагнитная фракция (ЭМФ) пробы золы из золоотвала Благовещенской ТЭЦ, на которую приходилось 88,7 мас. % пробы. Её основные составляющие в мас. %: SiO_2 – 54,27; Al_2O_3 – 21,01; Fe_3O_4 – 7,82; TiO_2 – 0,66; CaO – 8,24; MnO – 0,30; MgO – 2,49; Na_2O – 0,40; K_2O – 1,23; P_2O_5 – 0,08; SO_3 – 0,27; п.п.п. – 2,91. Результаты минералогического анализа показывают, что ЭМФ состоит из преобладающих прозрачных и полупрозрачных частиц раскрытого пузрычатого стекла силикатного состава и их шлакоподобных агрегатов, присутствуют также зерна полевых шпатов и кварца, в которых имеются включения магнетита и гематита. По данным рентгенофазового анализа, выполненного на рентгеновском дифрактометре *MAXIMA XRD-700* ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), ЭМФ состоит из минералов кварца SiO_2 и муллита $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ с незначительным количеством карбоната кальция CaCO_3 .

Реагенты, промежуточные фазы и продукты реакции подвергали химическому (ХА), рентгенофазовому (РФА), спектральному и другим видам анализа.

Form1

Реагенты Продукты Потенциалы Графики

Реагент	H (кДж/моль)	S (Дж/моль*К)	G (кДж/моль)	СтехКоэф
SiO ₂ -α-quartz	-912	45	-857	1
NH ₄ HF ₂	-807	107	-655	3

ДобавитьРеагент

a

Form1

Реагенты Продукты Потенциалы Графики

Продукт	H (кДж/моль)	S (Дж/моль*К)	G (кДж/моль)	СтехКоэф
NH ₄ (2)SiF ₆ - trigonal	-2689	248	-2372	1
H ₂ O-vapor	-242	34	-229	2
NH ₃ -gas	-46	35	-16	1

ДобавитьПродукт

б

Form1

Реагенты Продукты Потенциалы Графики

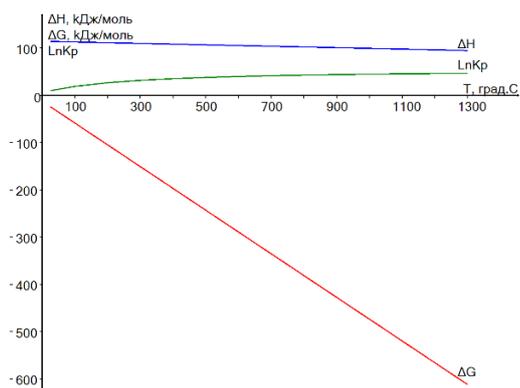
Параметр	T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12	T13
T, град.С	25	100	200	300	400	500	600	700	701	702	703	704	705	1300
ΔH, кДж/моль	114	112,9	111,4	109,9	108,4	106,9	105,4	103,9	103,9	103,8	103,8	103,8	103,8	94,9
δH, %	3	3	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	6
ΔG, кДж/моль	-24	-58,6	-104,7	-150,8	-196,9	-243	-289,1	-335,2	-335,6	-336,1	-336,6	-337	-337,5	-611,8
δG, %	15	6	4	3	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1
ЛогКонстРавн	9,7	18,9	26,6	31,7	35,2	37,8	39,8	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5	46,8
Травн, град.С														-27,1

Выбор температуры

Вычислить

Вывод

в



г

Рис. 1. Скриншоты вкладок на форме Form1 для реакции фторирования кварца SiO₂ гидродифторидом аммония NH₄HF₂: а) «Реагенты»; б) «Продукты»; в) «Потенциалы»; г) «Графики»

Fig. 1. Screenshots of tabs on Form1 for reaction of fluorination of quartz SiO₂ by ammonium hydrodifluoride NH₄HF₂: а) "Reagents"; б) "Products"; в) «Potentials»; г) «Charts»

Перед проведением фторирования зола измельчалась в планетарной мельнице «Пульверизетте 5» до частиц менее 25 мкм. В качестве фторирующего реагента использовался ГДФА марки ч.д.а. Реагенты растирали, смешивали в заданном соотношении, помещали внутрь сушильного шкафа SNOL 20/300 и фторировали при температурах (50–200 °С). Тер-

мообработка при температурах 350–550 °С образовавшегося после фторирования порошкообразного спека осуществлялась в сосуде с газоотводной трубкой, через которую удалялись аммиак, фтороводород и водяной пар, сублимат гексафторосиликата аммония (ГФСА) оседал на стенках в верхней части сосуда.

Результаты и их обсуждение

Реакции № 1–5 фторирования ГДФА образца золы, как следует из таблицы, идут уже при комнатной температуре и ускоряются с повышением температуры, за исключением реакции № 2, которая немного замедляется с ростом температуры, поэтому фторирование проводилось при температурах 50, 100, 150 и 200 °С в течение 0,5–4,5 ч. При этом улетучивались водяной пар и аммиак, и образовывался порошкообразный твердый осадок, состоящий, по данным РФА, выполнявшемся на рентгеновском дифрактометре МАХИМА XRD-700 (CuK α -излучение, $\lambda=1,5406$ Å), из ГФСА, гексафтороалюмината аммония (ГФАА), фторидов металлов (NaF, KF и CaF₂) и гематита Fe₂O₃.

Согласно расчету, проведенному по изменениям массы осадка, реакция спекания при температуре 50 °С подчиняется степенному закону с энергией активации 13 кДж/моль и протекает в диффузионной зоне при всех температурах. Расчет кинетики проводился методом регрессионного анализа с выбором уравнения реакции по наименьшей погрешности аппроксимации при каждой температуре при пяти параметрических функциях (степенном и экспоненциальном законах, уравнениях Ерофеева–Авраами, трехмерной диффузии, сжимающегося объема).

В работе [18] изучалось покомпонентное фторирование золы, имевшей в своем составе оксиды кремния, алюминия, железа, марганца, меди, никеля и другие, расплавом ГДФА в интервале температур 130–170 °С с определением энергии активации при расчете по уравнению сжимающейся сферы. Автор делает вывод, что реакции фторирования оксида алюминия, никеля, меди протекают с энергиями активации 40–50 кДж/моль в кинетической, а оксидов железа и марганца с энергиями активации порядка 40 кДж/моль в переходной зоне. Результаты работы [18] довольно сильно отличаются от результатов данной работы, но отметим, что фторирование автором [18] проводилось в более узком температурном диапазоне, покомпонентно, и расчет проводился по одной параметрической функции, в то время как наши расчеты проводились по пяти параметрическим функциям.

Полученный по реакциям № 1–5 твердый осадок подвергался термообработке, в процессе которой наряду с сублимацией ГФСА происходило разложение ГФАА по реакции № 6. Данная реакция, по данным таблицы, не идет в сторону образования продуктов при комнатной температуре, поэтому проводилась при температурах 350, 450 и 550 °С в течение 1 ч. Расчет кинетики, проведенный по убыли массы твердого осадка, показал, что реакция разложения с сублимацией фторидно-аммониевых солей, подчиняясь уравнению Ерофеева–Авраами с энергией активации 30,8 кДж/моль, протекала в переходной зоне.

Таблица. Расчетные значения изменений потенциала Гиббса ΔG (кДж) для реакций фторидно-аммониевой переработки золы. Температуры приведены в °С

Table. Calculated values of Gibbs potential changes ΔG (kJoul) for reactions of fluoride-ammonium ash processing. Temperature values are showed in Celsius degree

T, °C	25	100	300	500	700
1	$\text{SiO}_2+3\text{NH}_4\text{HF}_2=(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+2\text{H}_2\text{O}\uparrow+\text{NH}_3\uparrow$				
	-40,0	-58,6	-150,8	-243,0	-335,2
2	$\text{Al}_2\text{O}_3+6\text{NH}_4\text{HF}_2=2(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6+3\text{H}_2\text{O}\uparrow$				
	-319,0	-293,5	-289,5	-285,5	-281,5
3	$\text{CaO}+\text{NH}_4\text{HF}_2=\text{CaF}_2+\text{H}_2\text{O}\uparrow+\text{NH}_3\uparrow$				
	-170,0	-184,0	-242,8	-301,7	-360,5
4	$\text{Na}_2\text{O}+\text{NH}_4\text{HF}_2=2\text{NaF}+\text{H}_2\text{O}\uparrow+\text{NH}_3\uparrow$				
	-291,0	-304,9	-334,1	-363,3	-392,5
5	$\text{K}_2\text{O}+\text{NH}_4\text{HF}_2=2\text{KF}+\text{H}_2\text{O}\uparrow+\text{NH}_3\uparrow$				
	-354	-368,9	-399,4	-429,9	-460,4
6	$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6=\text{AlF}_3+3\text{NH}_3\uparrow+3\text{HF}\uparrow+(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\uparrow$				
	262,0	180,7	-36,1	-252,9	-469,7
7	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6+4\text{NH}_4\text{OH}=\text{SiO}_2\downarrow+6\text{NH}_4\text{F}+2\text{H}_2\text{O}$				
	-161	-175,5	-256,9	-338,3	-419,7
8	$\text{Fe}_2\text{O}_3+6\text{HCl}=2\text{FeCl}_3+3\text{H}_2\text{O}$				
	-40,0	-13,0	58,0	129,3	200,4
9	$2\text{FeCl}_3+6\text{NH}_4\text{OH}=\text{Fe}_2\text{O}_3\downarrow+6\text{NH}_4\text{Cl}+3\text{H}_2\text{O}$				
	-520,0	-528,0	-551,0	-573,0	-595,0
10	$\text{AlF}_3+3\text{NH}_4\text{HF}_2=(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6+3\text{HF}\uparrow$				
	17,0	2,9	-34,7	-72,3	-109,9
11	$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6+3\text{NH}_4\text{OH}=\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow+6\text{NH}_4\text{F}$				
	-43,0	-71,1	-145,9	-220,6	-295,4
12	$2\text{Al}(\text{OH})_3=\text{Al}_2\text{O}_3+3\text{H}_2\text{O}\uparrow$				
	21,0	9,1	-86,5	-182,0	-277,6
13	$\text{NH}_3+\text{H}_2\text{O}=\text{NH}_4\text{OH}$				
	-1,0	6,2	25,4	44,6	63,8
14	$\text{NH}_3+\text{HF}=\text{NH}_4\text{F}$				
	-59,0	-36,9	21,9	80,6	139,4
15	$2\text{NH}_4\text{F}=\text{NH}_4\text{HF}_2+\text{NH}_3\uparrow$				
	25,0	12,7	-20,1	-52,9	-85,7
16	$\text{NH}_4\text{Cl}=\text{HCl}\uparrow+\text{NH}_3\uparrow$				
	93,0	71,7	14,9	-41,9	-98,7

Авторы работы [19] исследовали сублимацию ГФСА в диапазоне температур 50–200 °С и, рассчитывая кинетику по уравнению сжимающейся сферы, вычислили энергию активации процесса, равную 9,2 кДж/моль, а авторы работы [20] при изучении сублимации ГФСА в диапазоне температур 250–330 °С и расчете по уравнению сжимающейся сферы получили энергию активации, равную 37,55 кДж/моль. Отличие наших результатов от результатов этих работ связаны, видимо, с различными исследуемыми диапазонами во втором случае и с разными методиками расчета в обоих случаях, так как авторы обеих процитированных работ используют уравнение сжимающегося объема, в то время как в нашей работе использовались пять параметрических функций.

Отметим, что при проведении реакции № 6 происходит также сублимация гексафторотитаната аммония (ГФТА), поскольку незначительное количество титана в исходной золе присутствует и, сле-

довательно, при фторировании, разлагаясь, образуется некоторое количество ГФТА, который при проведении реакции № 6 сублимирует вместе с ГФСА. Разделение сублиматов ГФСА и ГФТА проводится пирогидроллизом, при котором ГФТА, разлагаясь, оседает в виде TiO_2 [21]. В данной работе задача отделения титана не ставилась.

Сублимат ГФСА улавливался и подвергался гидролизации аммиачной водой (NH_4OH) с образованием аморфного кремнезема, о чем свидетельствует характерное рентгеноаморфное гало на дифрактограммах [2]. Реакция гидролизации (реакция № 7) протекала в течение нескольких часов при комнатной температуре и в течение 1 часа при температуре $80\text{ }^\circ C$, поэтому проводилась при $80\text{ }^\circ C$ и при $pH=8-9$. По данным исследования на атомно-силовом микроскопе SOLVER R-47 аморфный кремнезем состоял из наночастиц со средними размерами от 17 до 89 нм в зависимости от концентрации ГФСА (3–33 мас. %) и температуры ($20-80\text{ }^\circ C$), содержал, по данным элементного ХА, проводившегося на спектрометре BRUKER S4 PIONEER [2], 99,99 % SiO_2 [22] и по техническим параметрам соответствовал высококачественным сортам «белой сажи» и аэросила [23]. Одной из причин чистоты полученного кремнезема является наличие стадии сублимационной очистки при его получении [20].

После сублимации и выщелачивания нелетучего остатка водой с удалением фторидов щелочных металлов (NaF , KF) в твердом осадке по результатам РФА оставались AlF_3 , $(Ca, Y)F_2$ и Fe_2O_3 . Для отделения гематита нелетучий осадок хлорировался водным раствором соляной кислоты при $T=50-60\text{ }^\circ C$ (реакция № 8), выдерживался в течение 3 ч по известной методике [2] до образования хлорида железа, затем отфильтровывался и подвергался гидролизу аммиачной водой при $T=20-80\text{ }^\circ C$ и $pH=7-8$ с осаждением красного железистого пигмента Fe_2O_3 (реакция № 9), который выдерживается в течение 1 ч при заданной температуре и отделяется фильтрованием от хлорида аммония NH_4Cl .

Фторид алюминия AlF_3 , образовавшийся по реакции № 6, подвергался фторированию по реакции № 10 при температуре $180\text{ }^\circ C$ с образованием растворимого в воде ГФАА. После отделения ГФАА остается осадок, состоящий из $(Ca, Y)F_2$, обогащенного, как показывает анализ на масс-спектрометре ICP-MS Elan 9000, благородными металлами, редкоземельными, тугоплавкими и другими элементами [24].

Гидролизацией аммиачной водой (25 мас. % аммиака) ГФАА при $T=20-80\text{ }^\circ C$ осаждался гидроксид алюминия ГА (реакция № 11). Из ГА в результате кальцинации при температуре $1200\text{ }^\circ C$ по реакции № 12 образовывался глинозем марок Г0 и

Г1. Из глинозема путем электролиза получается технический алюминий марок А5–А85 [2].

Выделявшийся при фторировании аммиак, взаимодействуя с водой, регенерировал аммиачную воду (реакция № 13). Образующиеся в процессе термообработки при температуре $550\text{ }^\circ C$ аммиак и фтороводород регенерировали (реакция № 14) фторид аммония, который, разлагаясь, восстанавливал фторирующий реагент ГДФА (реакция № 15). Взаимодействие аммиака и хлороводорода (реакция № 16) приводило к регенерации хлорида аммония. Регенерация всех реагентов позволяла осуществить малоотходную переработку.

Технологическая блок-схема материальных потоков в процессе физико-химической переработки ЭМФ пробы золы из золоотвала Благовещенской ТЭЦ представлена на рис. 2. На блок-схеме в круглых скобках приведены номера реакций в соответствии с таблицей. Полу жирным шрифтом выделены исходные реагенты (зола и гидродифторид аммония) и основные продукты, получаемые в процессе переработки золы (аморфный кремнезем, глинозем, железистый пигмент и флюорит, концентрирующий в себе большую часть редких элементов). Все реакции, присутствующие на блок-схеме, приведены в таблице. Расчет кинетики проводился только для реакций фторирования и разложения с сублимацией.

Заключение

Теоретически и экспериментально изучены физико-химические процессы при фторидно-аммиачном обогащении золы Благовещенской ТЭЦ: исследованы термодинамика химических реакций в технологической цепи переработки золы и кинетика реакций фторирования и разложения с сублимацией фторидно-аммиачных солей. Предварительные термодинамические расчеты проводились с использованием созданной авторами программы на языке Visual Basic. Программа динамически подключалась к базе данных на основе текстового файла при помощи элементов управления ComboBox и специальной процедуры в программе.

Золошлаковые отходы ТЭЦ являются источником различных полезных компонентов: путем комплексной фторидно-аммиачной переработки получены наночастицы аморфного кремнезема с 99,99 % SiO_2 , глинозем, соответствующий маркам Г0 и Г1, красный железистый пигмент, редкоземельные и благородные металлы, редкие элементы, которые используются в различных отраслях промышленности. Фторидно-аммиачная переработка золошлаковых отходов экономически более эффективна, чем какого-либо другого сырья, так как золошлаковые отходы в золоотвалах находятся на поверхности Земли и, следовательно, не требуют

затрат на добычу сырья из недр, и их запасы постоянно увеличиваются.

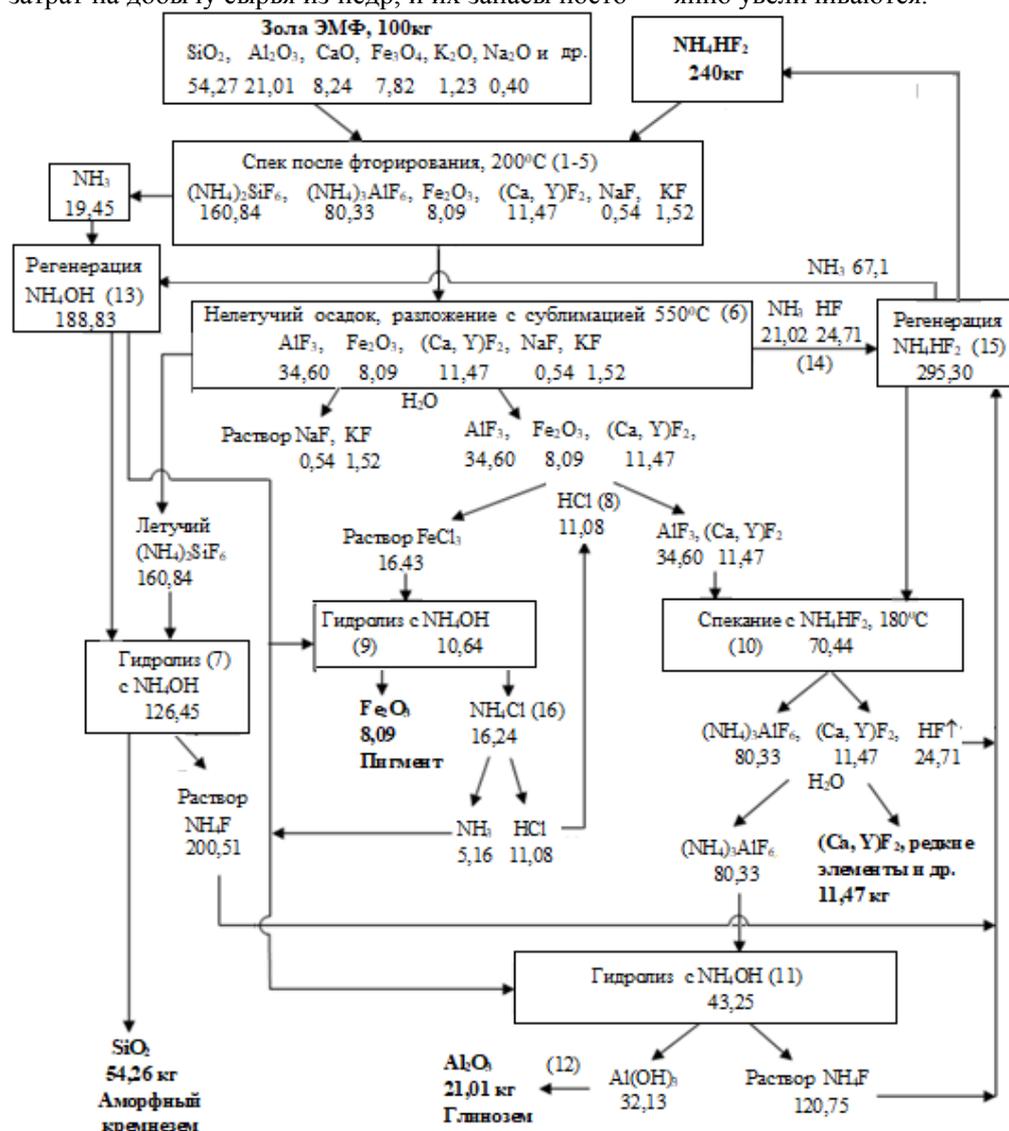


Рис. 2. Технологическая блок-схема материальных потоков в процессе физико-химической переработки ЭМФ пробы золы из золоотвала Благовещенской ТЭЦ, составленная для 100 кг золы и 240 кг ГДФА и для температуры фторирования 200 °С, разложения с сублимацией 550 °С (при которых реакция успевала проходить за время наблюдения)

Fig. 2. Technological block diagram of material flows in physicochemical processing of the electromagnetic fraction of the ash sample from the ash dump of the Blagoveshchensk TEC, compiled for 100 kg of ash and 240 kg of hydrodifluoride of ammonia and for a fluorination temperature of 200°C, decomposition with sublimation of 550°C (at which the reaction managed to occur during the observation time)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Трифонова П. UC Rusal хочет отказаться от импортного сырья. Ведомости (vedomosti.ru). URL: <https://www.vedomosti.ru/business/articles/2019/12/09/818254-uc-rusal-otkazatsya-siryu> (дата обращения: 15.12.2023).
- Физико-химические исследования распределения полезных компонентов в техногенных отходах предприятий теплоэнергетики / В.С. Римкевич, А.П. Сорокин, А.А. Пушкин, И.В. Гиренко // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2020. – № 3. – С. 152–165.
- Извлечение редкоземельных элементов при гидрофторидном вскрытии лопаритового концентрата / Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов, М.А. Медков, П.В. Ситников, В.А. Авраменко // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91. – Вып. 10. – С. 1473–1479.
- Diffusion behavior of ammonium group and its interaction mechanisms with intrinsic defects in fused silica / W. Wang, P. Lu, L. Han, C. Zhang, R. Su, C. Yang, J. Chen // Applied Physics A: Materials Science and Processing. – 2016. – Vol. 122. – № 10. – P. 929–937.

5. Bifluoride ($[\text{HF}_2]^-$) formation at the fluoridated aluminium hydroxide/water interface / K. Shimizu, G.W. Driver, M. Lusas, T. Sparman, A. Shchukarev, J.-F. Boily // Dalton Transactions. – 2016, – Vol. 45. – № 22. – P. 9045–9050.
6. 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, S.S. Morrison, J.F. Corbey, J.W. Grate // Chemical Geology. – 2017. – Vol. 466. – P. 341–351.
7. Fabrication and properties of amorphous silica particles by fluorination of zircon using ammonium bifluoride / Y.D. Wang, Y.P. Zhang, G. Liang, X. Zhao // Journal of Fluorine Chemistry. – 2020. – Vol. 232. – P. 109467.
8. Lanzerstorfer C. Preprocessing of coal combustion fly ash by classification for enrichment of rare earth elements // Energy Reports. – 2018. – Vol. 4. – P. 660–663.
9. Gelmboldt V.O., Kravtsov V.Ch., Fonari M.S. Ammonium hexafluoridosilicates: Synthesis, structures, properties, applications // Journal of Fluorine Chemistry. – 2019. – Vol. 221. – P. 91–102.
10. Zaixing Huang, Maohong Fan, Hanjing Tian. Rare Earth Elements of fly ash from Wyoming's Powder River Basin coal // Journal of Rare Earths. – 2020. – Vol. 38. – P. 219–226.
11. Пушкин А.А., Римкевич В.С. Автоматизация расчетов изменений термодинамических потенциалов в ходе химических реакций // Международный научно-исследовательский журнал. – 2015. – № 6 (37). – Ч. 1. – С. 108–119.
12. Пушкин А.А., Римкевич В.С., Гиренко И.В. Применение статистического анализа к расчетам по топахимической кинетике фторидно-аммониевой переработки золошлаковых техногенных отходов ТЭЦ // Теоретические основы химической технологии. – 2022. – Т. 56. – № 5. – С. 596–606.
13. Кудряшева Н.С. Физическая химия. – Красноярск: ИПК СФУ, 2009. – 138 с. URL: https://bio.sfu-kras.ru/files/1956_YchPos_Fizhim.pdf (дата обращения 15.12.2023).
14. Булах А.Г., Булах К.Г. Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов. – Л.: Недра, 1978. – 167 с.
15. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 234 с.
16. Линдин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. – М.: Химия, 1987. – 320 с.
17. Пушкин А.А., Римкевич В.С., Гиренко И.В. Топохимическая кинетика фторидно-аммониевой переработки золошлаковых техногенных отходов // Успехи современного естествознания. – 2023. – № 9. – С. 77–81.
18. Крайденко Р.И. Фтораммонийное разделение многокомпонентных силикатных систем на индивидуальные оксиды: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2008. – 22 с.
19. Обескремнивание топазового концентрата бифторидом аммония / В.А. Андреев, А.С. Буйновский, А.А. Андреев, А.Н. Дьяченко // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 311. – № 3. – С. 30–34.
20. Борисов В.А., Дьяченко А.Н., Кантаев А.С. Определение оптимальных параметров сублимационной очистки гексафторосиликата аммония от примесей // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 73–76.
21. Мельниченко Е.И. Фторидная переработка редкометаллических руд Дальнего Востока. – Владивосток: Дальнаука, 2002. – 267 с.
22. Демуанова Л.Р., Rimkevich V.S., Buynovskiy A.S. Elaboration of nanometric amorphous silica from quartz-based minerals using the fluorination method // Journal of Fluorine Chemistry. – 2011. – Vol. 132. – P. 1067–1071.
23. Size-dependent physicochemical properties of mesoporous nanosilica produced from natural quartz sand using three different methods / S. Arunmtha, A. Karthik, S. Srither, M. Vinoth, R. Suriyaprabha, P. Manivasakan, V. Rajendran // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5. – № 59. – P. 47390–47397.
24. Сравнительные характеристики фторидно-аммониевой технологии по переработке различных типов золошлакового сырья / В.С. Римкевич, А.П. Сорокин, И.В. Гиренко, А.А. Пушкин // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2022. – № 3. – С. 126–135.

Информация об авторах

Александр Андреевич Пушкин, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории наукоемких технологий переработки минерального сырья Института геологии и природопользования ДВО РАН, Россия, 675004, г. Благовещенск, пер. Речной, 1. pushkin@ascnet.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4579-0507>

Вячеслав Сергеевич Римкевич, кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией наукоемких технологий переработки минерального сырья Института геологии и природопользования ДВО РАН, Россия, 675004, г. Благовещенск, пер. Речной, 1. vrimk@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0001-7391-6835>

Ирина Витальевна Гиренко, ведущий инженер лаборатории наукоемких технологий переработки минерального сырья Института геологии и природопользования ДВО РАН, Россия, 675004, г. Благовещенск, пер. Речной, 1. girenko66@inbox.ru; <https://orcid.org/0000-0002-7408-2489>

Поступила в редакцию: 26.01.2024

Поступила после рецензирования: 18.06.2024

Принята к публикации: 21.10.2024

REFERENCES

1. Trifonova P. UC Rusal wants to abandon imported raw materials. *Statements (vedomosti.ru)*. (In Russ.) Available at: <https://www.vedomosti.ru/business/articles/2019/12/09/818254-uc-rusal-otkazatsya-siryu> (accessed 15 December 2023).

- Rimkevich V.S., Sorokin A.P., Pushkin A.A., Girenko I.V. Physical-chemical investigations of distribution of useful components in man-made waste of Energy plants. *Journal of Mining Science*, 2020, no. 3, pp. 152–165. (In Russ.)
- Krysenko G.F., Eпов D.G., Medkov M.A., Sitnikov P.V., Avramenko V.A. Extraction of rare earth elements at hydrodifluoride opening of loparite concentrate. *Journal of Applied Chemistry*, 2018, vol. 91, Iss. 10, pp. 1473–1479. (In Russ.)
- Wang W., Lu P., Han L., Zhang C., Su R., Yang C., Chen J. Diffusion behavior of ammonium group and its interaction mechanisms with intrinsic defects in fused silica. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2016, vol. 122, no. 10, pp. 929–937.
- Shimizu K., Driver G.W., Lusas M., Sparrman T., Shchukarev A., Boily J.-F. Bifluoride ($[\text{HF}_2]^-$) formation at the fluoridated aluminium hydroxide/water interface. *Dalton Transactions*, 2016, vol. 45, no. 22, pp. 9045–9050.
- O'Hara M.J., Kellogg C.M., Parker C.M., Morrison S.S., Corbey J.F., Grate J.W. Decomposition of diverse solid inorganic matrices with molten ammonium bifluoride salt for constituent elemental analysis. *Chem. Geol.*, 2017, vol. 466, pp. 341–351.
- Wang Y.D., Zhang Y.P., Liang G., Zhao X. Fabrication and properties of amorphous silica particles by fluorination of zircon using ammonium bifluoride. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2020, vol. 232, pp. 109467.
- Lanzerstorfer C. Preprocessing of coal combustion fly ash by classification for enrichment of rare earth elements. *Energy Reports*, 2018, vol. 4, pp. 660–663.
- Gelmboldt V.O., Kravtsov V.Ch., Fonari M.S. Ammonium hexafluorosilicates: Synthesis, structures, properties, applications. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2019, vol. 221, pp. 91–102.
- Zaixing Huang, Maohong Fan, Hanjing Tian. Rare Earth Elements of fly ash from Wyoming's Powder River Basin coal. *Journal of Rare Earths*, 2020, vol. 38, pp. 219–226.
- Pushkin A.A., Rimkevich V.S. Automation of calculations of changes of thermodynamic potentials during chemical reactions. *International scientific research journal*, 2015, no. 6 (37), P. 1, pp. 108–119. (In Russ.)
- Pushkin A.A., Rimkevich V.S., Girenko I.V. Application of statistical analysis to calculations of the topochemical kinetics of ammonium fluoride processing of ash and slag man-made waste of CHP plants. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2022, vol. 56, no. 5, pp. 723–733. (In Russ.)
- Kudryasheva N.S. *Physical chemistry*. Krasnoyarsk, IPK SFU Publ., 2009. 138 p. (In Russ.) Available at: https://bio.sfu-kras.ru/files/1956_YchPos_Fizhim.pdf (accessed 15 December 2023).
- Bulah A.G., Bulah K.G. *Physical-chemical properties of minerals and components of hydrothermal solution*. Leningrad: Nedra Publ., 1978. 167 p. (In Russ.)
- A short reference book of physico-chemical quantities*. Eds. A.A. Ravdel, A.M. Ponomareva. Leningrad, Khimiya Publ., 1983. 234 p. (In Russ.)
- Lindin R.A., Andreeva L.L., Molochko V.A. *Handbook of inorganic chemistry*. Moscow, Khimiya Publ., 1987. 320 p. (In Russ.)
- Pushkin A. A., Rimkevich V. S., Girenko I. V. Topochemical kinetic of fluoride-ammonium processing of man-made ash and slag waste. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*, 2023, no. 9, pp. 77–81. (In Russ.)
- Kraidenko R.I. *Ammonium hydrodifluoride separation of multicomponent silicate systems on individual oxides*. Cand Dis. Abstract. Tomsk. 2008. 22 p. (In Russ.)
- Andreev V.A., Buynovskiy A.S., Andreev A.A., Diyachenko A.N. Desilinzation of topaz concentrate with ammonium bifluoride. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2007, vol. 311, no. 3, pp. 30–34. (In Russ.)
- Borisov V.A., Diyachenko A.N., Kantaev A.S. Determination of optimal parameters of sublimation purification of ammonium hexafluorosilicate from impurities. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2010, vol. 317, no. 3, pp. 73–76. (In Russ.)
- Melnichenko E.I. *Fluoride processing of rare metal ores of Far Easten*. Vladivostok, Dalnauka Publ., 2002. 267 p. (In Russ.)
- Demyanova L.P., Rimkevich V.S., Buynovskiy A.S. Elaboration of nanometric amorphous silica from quartz-based minerals using the fluorination method. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2011, vol. 132, pp. 1067–1071.
- Arunmtha S., Karthik A., Srither S., Vinoth M., Suriyaprabha R., Manivasakan P., Rajendran V. Size-dependent physicochemical properties of mesoporous nanosilica produced from natural quartz sand using three different methods. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, no. 59, pp. 47390–47397.
- Rimkevich V.S., Sorokin A.P., Girenko I.V., Pushkin A.A. Comparative characteristics of fluoride-ammonium technology on processing of various types of ash and slag waste. *Journal of Mining Science*, 2022, no. 3, pp. 126–135. (In Russ.)

Information about the authors

Alexander A. Pushkin, Cand. Sc., Senior Researcher, Institute of Geology and Nature Management of FEB RAS, 1, Relochny line, Blagoveshchensk, 675004, Russian Federation. pushkin@ascnet.ru; <https://orcid.org/0000-0002-4579-0507>

Vyacheslav S. Rimkevich, Cand. Sc., Head of the Laboratory of High Technologies of Raw Materials Processing, Institute of Geology and Nature Management of FEB RAS, 1, Relochny line, Blagoveshchensk, 675004, Russian Federation. vrimg@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0001-7391-6835>

Irina V. Girenko, Leading Engineer, Institute of Geology and Nature Management of FEB RAS, 1, Relochny line, Blagoveshchensk, 675004, Russian Federation. girenko66@inbox.ru; <https://orcid.org/0000-0002-7408-2489>

Received: 26.01.2024

Revised: 18.06.2024

Accepted: 21.10.2024