

На правах рукописи

Демьянова Лариса Петровна

**ФТОРИДНЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ
КВАРЦСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ПРИАМУРЬЯ
С ПОЛУЧЕНИЕМ ВЫСОКОКРЕМНИСТЫХ ПРОДУКТОВ**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте геологии и природопользования Дальневосточного отделения РАН в лаборатории алюмосиликатных систем и термических технологий

Научный руководитель: Заслуженный деятель науки РФ,
доктор технических наук, профессор
Буйновский Александр Сергеевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
Козик Владимир Васильевич

доктор технических наук,
Дьяченко Александр Николаевич

Ведущая организация – Институт неорганической химии
СО РАН

Защита состоится «15» сентября 2009 г.
в 14-00 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских
диссертаций Д212.269.08 при Томском политехническом университете по
адресу: 634050, г.Томск, пр. Ленина, 30

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ТПУ.

Автореферат разослан « » 2009 г.

Ученый секретарь
Совета, к.т.н., доц.



Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. За последние десятилетия наблюдается интенсивный рост исследований областей науки и техники, базирующихся на использовании различных форм кремнезема. Разнообразное применение нашли: селективные кремнеземные адсорбенты и поглотители; носители активной фазы в катализаторах; наполнители, в том числе армирующие волокна для полимерных систем; загустители дисперсионных сред, связующие для формовочных материалов; носители для газовой хроматографии и др. Большое развитие получило химическое модифицирование поверхности дисперсного кремнезема, что дает возможность направленно изменять адсорбционные свойства и технологические характеристики синтезируемых композиционных материалов.

Кварцевые пески являются перспективным сырьем для получения аморфного кремнезема, который используется в различных областях промышленности и пользуется большим спросом на отечественном рынке и зарубежных рынках. Поэтому исследования процессов переработки кварцсодержащего сырья с целью получения чистой силикатной продукции являются **актуальными**.

В работе использованы кварцевые пески, полученные из кварцсодержащего минерального сырья Чалганского месторождения Амурской области, содержащие до 95 % (мас.) диоксида кремния.

Данная работа выполнена в соответствии с плановой тематикой ИГиП ДВО РАН, тема 5: «Разработка ресурсосберегающих, малоотходных и природоохраных технологий комплексной переработки природных ресурсов Приамурья» (номер государственной регистрации 01.2.00606189); и по гранту РФФИ-ДВО РАН «Дальний Восток» (№ 20605-96041).

Цель работы. Целью работы является разработка фторидного способа получения аморфного кремнезёма из кварцсодержащего минерального сырья Чалганского месторождения Приамурья.

При выполнении настоящей работы были поставлены **следующие задачи:**

- разработать способ переработки кварцевых песков с использованием бифторида аммония до получения аморфного кремнезема на примере Чалганского месторождения Приамурья;
- определить оптимальные технологические условия переработки кварцсодержащего минерального сырья методом фторирования для получения аморфного кремнезема;
- экспериментально подтвердить предложенную технологию переработки кварцевых песков;
- изучить свойства аморфного кремнезема, полученного из кварцевых песков Чалганского месторождения Приамурья.

Научная новизна работы

- впервые установлено, что процесс взаимодействия кварцевого минерального сырья с бифторидом аммония происходит в две стадии: 1). химическое взаимодействие с образованием фаз $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_6\text{F}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ при температуре 100.9°C ; 2). сублимация $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ при температуре 209.6°C ;
- установлено что, проведение процесса взаимодействия кварцевого песка и бифторида аммония при стехиометрическом соотношении (1:2.85) с последующей обработкой аммиачной водой концентрацией 25 % при pH 8-9 и температуре 25 С, позволяет получить аморфный кремнезем с содержанием примесей менее $1 \cdot 10^{-4}$ мас.%;
- доказано, что процесс фторидной переработки кварцевого песка в аморфный кремнезём является операцией очистки до содержания примесных элементов соответствующих ГОСТу 14922-77;
- доказано, что механическое измельчение кварцевого песка активизирует процесс взаимодействия кварцевого песка с бифторидом аммония и понижает температурный интервал на 50 град.

Практическая значимость

Разработана малоотходная, экологически безопасная фтораммонийная технология получения аморфного кремнезема из кварцсодержащего сырья Чалганского месторождения Приамурья.

Способ позволяет получить при низких энергозатратах, на стандартном оборудовании, с регенерацией фторирующего агента, аморфный кремнезем соответствующий номеру стандарта ГОСТ 14922-77.

Выданы исходные данные и рекомендации по проектированию производства аморфного кремнезёма в рамках проекта «Комплексная переработка алюмосиликатного минерального сырья» в «Программе развития Амурской области до 2015 года».

На способ переработки кремнеземсодержащего сырья получен патент РФ № 2286947.

На защиту выносятся:

- результаты физико-химических исследований процесса фторирования кварцевого минерального сырья до получения гексафторосиликата аммония;
- механизм процесса взаимодействия кварцевого песка и бифторида аммония;
- результаты исследований свойств аморфного кремнезема, с использованием современных.

Личный вклад автора в работы, включённые в диссертацию, состоял в общей постановке задач, в непосредственном участии в осуществлении экспериментов, выборе методов исследования, анализе, интерпретации и обобщении полученных результатов, выдаче данных для проектирования. Свыше 75 % работы выполнено диссертантом лично.

Апробация работы.

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных и российских конференциях и семинарах: Международной конференции «Стратегия развития минерально-сырьевого

комплекса в XXI веке», Москва, 2004; VII Международной конференции «Новые идеи в науках о земле», Москва, 2005; XV Российском совещании по экспериментальной минералогии. Сыктывкар 2005; II Международного Сибирского семинара (Современные неорганические фториды) «INTERSIBFLUORIN»-2006, Томск, 2006; XXVI Российской школы по проблемам науки и технологий. Екатеринбург, 2006; Международном симпозиуме «Принципы и процессы создания неорганических материалов» (III Самсоновские чтения). Хабаровск. 2006; XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии. Москва. 2007; VI Международной научно-технической конференции «Современные технологии освоения минеральных ресурсов», Красноярск, 2008; XII Международная конференция «Научоемкие химические технологии – 2008», Волгоград, 2008; VIII Международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии», Кисловодске, 2008; III Международного Сибирского семинара (Современные неорганические фториды) «INTERSIBFLUORIN»-2008, Владивостоке, 2008; всероссийская научно-практическая конференция «Фторидные технологии», Томск, июнь 2009.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 19 работ, в том числе 5 работ в реферируемых журналах и 1 Патент РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 121 страницах машинописного текста, включая 33 рисунка, 29 таблиц, и состоит из введения, 4 глав, заключения, выводов и списка литературы из 110 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены новые научные результаты, указаны основные положения, выносимые на защиту, указана практическая значимость работы.

В первой главе рассматриваются месторождения кварцосодержащего минерального сырья в мире и России, в том числе в Амурской области. Школа фторидных технологий в России весьма широка: В. И. Красовский (г.Москва), Раков Э.Г. (г.Москва), Мельниченко Е.И. (г.Владивосток), Буйновский А.С. (г.Северск), Дьяченко А.Н. (г.Томск) и данная работа является продолжением исследований в этой области с углубленным изучением фторидного способа для получения силикатной продукции. Проведён анализ существующих способов получения гексафторосиликата аммония, аморфного кремнезема.

Вторая глава включает в себя описание состава исходного кварцевого песка, методики получения гексафторосиликата аммония, аморфного кремнезема из кварцевых песков Чалганского месторождения Приамурья, лабораторных установок. Объектом исследования являлись кварцевые пески Чалганского месторождения Приамурья. Компонентный состав определен в ИГиП ДВО РАН. Среднее содержание оксидов в кварцевых песках составляет (% мас.): SiO_2 – 95.8; Al_2O_3 – 2.4; Fe_2O_3 – 0.2; TiO_2 – 0.16; Na_2O – 0.13; K_2O – 1.03; п.п.п. – 0.27. По данным электронно-микроскопического исследования размер зерен колеблется от 0.8 мм до 2.7 мм (рис. 1а).

В кварцевом песке фракция (-0.2 до -1.0) составляет до 70 % и содержание SiO_2 – до 93 %, максимальное содержание SiO_2 в фракции +1.0 (15%) до 95 %.

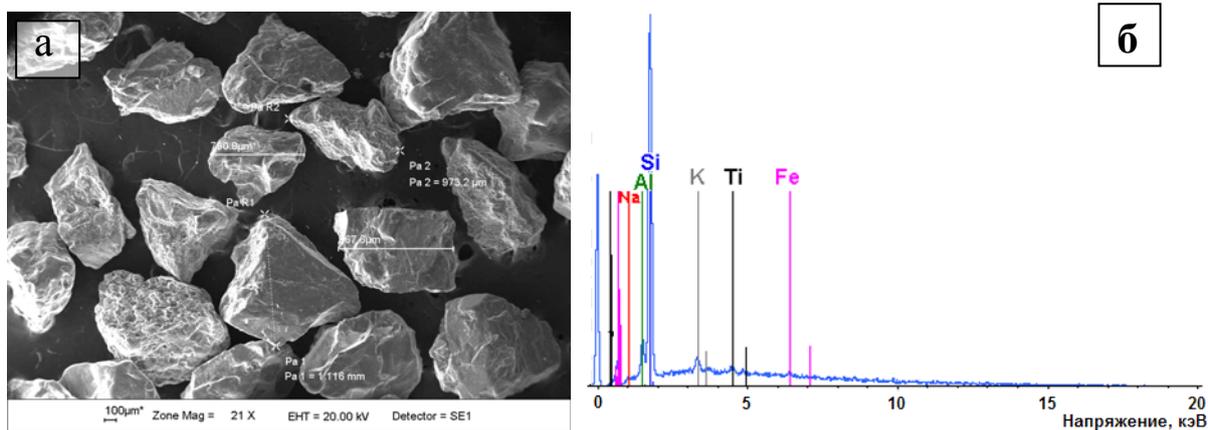


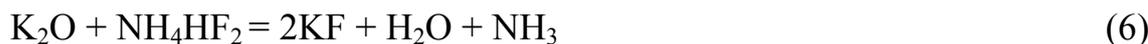
Рис 1. Морфология зерен (а) и энергодисперсионный спектр (б) кварцевого песка Чалганского месторождения.

Энергодисперсионный спектр подтверждает, что в исходном материале присутствуют примеси Al, Fe, Ti, K и Na (рис. 1б).

Дана характеристика фторирующего реагента бифторида аммония (NH_4HF_2). Описан фторидный способ получения вышеуказанных соединений и методики аналитического обеспечения.

В главе 3 описан фторидный способ получения гексафторосиликата аммония, который проходит в две стадии: взаимодействие при температуре до 200°C и сублимация при температуре от 200 до 450°C .

При фторировании кварцевого песка происходят реакции взаимодействия основного компонента и примесей с бифторидом аммония.



Термодинамические расчеты равновесия реакций фторирования с учетом литературных данных представлены в таблице 1.

Установлено, что образование гексафторосиликата аммония по реакции (1) начинается при комнатной температуре, причем константа равновесия реакции (K_p) увеличивается с повышением температуры.

В соответствии с реакциями (1) – (6) и исходным составом кварцевого песка были рассчитаны конечные продукты процесса фторирования (табл. 2).

Таблица 1. Расчётные значения термодинамических параметров реакций (1) – (6).

Реакция	Величина	Температура, °С			
		25	100	300	500
1	ΔH (кДж/моль)	-104,4	-105,5	-110,2	-184,7
	ΔG (кДж/моль)	-34,4	-69,3	-162,5	-255,6
	$\lg K_p$	13,9	22,4	34,1	39,8
2	ΔH (кДж/моль)	-345,7	-353,8	-373,0	-287,3
	ΔG (кДж/моль)	-340,4	-339,1	-335,5	-331,9
	$\lg K_p$	135,2	109,4	70,5	51,7
3	ΔH (кДж/моль)	-279,3	-283,3	-291,4	194,8
	ΔG (кДж/моль)	-287,6	-289,7	-295,2	-300,8
	$\lg K_p$	116,1	93,5	62,0	46,8
4	ΔH (кДж/моль)	-128,2	-123,0	-11,8	168,5
	ΔG (кДж/моль)	58,7	41,2	-5,5	-52,2
	K_p (мин ⁻¹)	$5,1 \cdot 10^{-11}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	3,2	$3,4 \cdot 10^3$
5	ΔH (кДж/моль)	-222,2	-223,1	-224,8	-191,6
	ΔG (кДж/моль)	-309,7	-331,7	-390,5	-449,2
	$\lg K_p$	125,1	107,0	82,0	69,9
6	ΔH (кДж/моль)	-252,3	-253,1	-254,1	-221,0
	ΔG (кДж/моль)	-342,5	-247,4	-425,8	-486,4
	$\lg K_p$	138,3	77,5	89,4	75,7

Таблица 2. Расчетные данные фторирования кварцевого песка Чалганского месторождения Приамурья

Оксиды	Исходные продукты, г			Конечные продукты, г								
	% , г.	NH ₄ HF ₂	Σ	(NH ₄) ₂ SiF ₆	(NH ₄) ₃ AlF ₆	(NH ₄) ₃ FeF ₆	(NH ₄) ₂ TiF ₆	NaF	KF	NH ₃	H ₂ O	Σ
SiO ₂	95.8	268.24	364.04	280.53	-	-	-	-	-	26.79	56.72	364.04
Al ₂ O ₃	2.4	6.72	9.12	-	8.01	-	-	-	-	-	1.11	9.12
Fe ₂ O ₃	0.2	0.56	0.76	-	-	0.68	-	-	-	-	0.08	0.76
TiO ₂	0.16	0.45	0.61	-	-	-	0.48	-	-	0.04	0.09	0.61
Na ₂ O	0.13	0.36	0.49	-	-	-	-	0.35	-	0.07	0.07	0.49
K ₂ O	1.03	2.88	3.91	-	-	-	-	-	3.00	0.44	0.47	3.91
п.п.п.	0.21	-	0.21	-	-	-	-	-	-	-	0.21	0.21
Сумма	99.93	279.21	379.14	280.53	8.01	0.68	0.48	0.35	1.30	27.34	58.75	379.14
Части	1 :	2.8	3,80	2.81	0.08	0.01	0.005	0.004	0.03	0.27	0.59	3.80
%	26.36	73.64	100.00	75.00	2.11	0.18	0.13	0.09	0.79	7.20	15.49	100.00
г	100	279.41	379.41	280.77	8.02	0.68	0.48	0.35	3.00	27.34	58.77	379.41

Для выяснения механизма взаимодействия кварцевого песка с бифторидом аммония был проведен термический анализ в интервале температур от 25 до 450°C (рис. 2). Анализ произведён с применением прибора STA 449C Jupiter. Изучение образцов проводили в потоке азота (50 см³/мин) со скоростью нагрева 10 град/мин. Образец помещали в платиновый тигель. В качестве первичного датчика использовали термопару Pt-Pt/Rh. Анализ проводили по двум фракциям исходного материала: измельченного на барабанной мельнице в течение 2 часов (с размерами зерен 0.0074 мм) и исходного кварцевого песка (0.8 – 2.7 мм), образцы 1 и 2, соответственно.

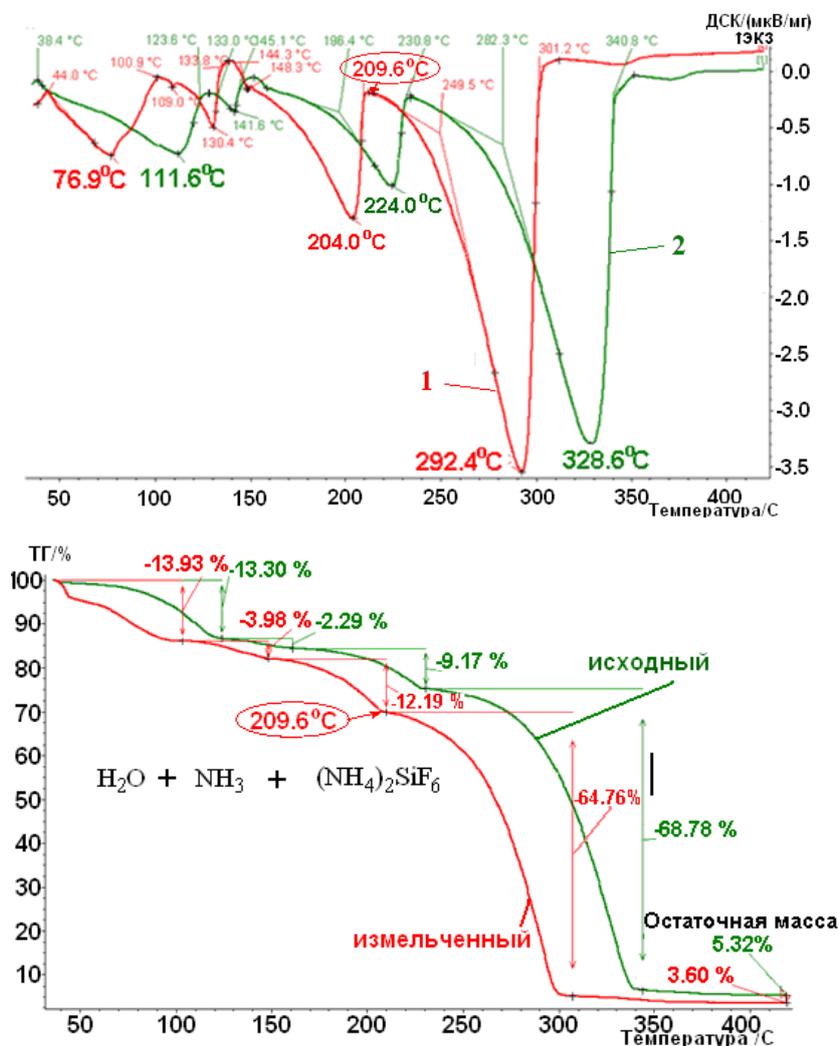
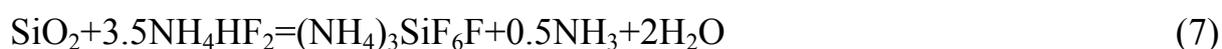


Рис. 2. Кривые ДСК и ТГ смеси кварцевого песка (измельченный - 1 и исходный - 2) с NH_4HF_2 .

Установлено, что реакция фторирования начинается при 25°C.

Обнаружено, что для образца 1 процесс фторирования происходит при более низких температурах, чем для образца 2, что обусловлено более высокой удельной поверхностью первого образца вследствие его измельчения и, как следствие, лучшего взаимодействия с фторирующим реагентом. Смещение процесса фторирования идет примерно на 50 град с понижением температуры измельченного кварцевого песка относительно исходного.

В начале взаимодействия происходит образование фазы $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_6\text{F}$ по реакции [карточка 23-1014 по JCPDS. USA, 1974]:



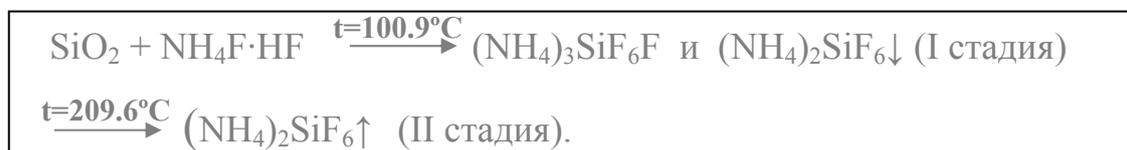
и разложение до фазы $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Анализ поведения кварцевого песка с NH_4HF_2 при нагревании (по данным термического анализа) позволил определить потерю массы в температурном интервале от 25 до 450°C. Основная потеря массы образцов 1 и 2 происходит в интервале 200-300°C.

Образование летучего продукта $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ при взаимодействии кварцевого песка с бифторидом аммония происходит по реакции:



Потери массы составляют 76.95% (12.19%+64.76%), что также соответствует расчетным данным по реакции (1) – 77.06%.

В соответствии с результатами термического анализа установлено, что взаимодействие измельченного кварцевого песка и бифторида аммония протекает в две стадии по следующему механизму:



Учитывая то, что образование устойчивой фазы гексафторосиликата аммония происходит при температуре выше 234.6°C, а по полученным данным термического анализа измельченного песка - 209.6°C, исследования режимов стадии взаимодействия проводили при температуре до 200°C.

Кинетические исследования процесса взаимодействия были проведены при температурах от 25 до 200°C в сушильном шкафу с использованием лабораторной посуды из фторопласта и стеклоглерида. Навески измельченного кварцевого песка были взяты в количестве 10 г, соотношение исходного кварцевого песка и бифторида аммония 1:2.8.

Кривые зависимости степени образования продукта взаимодействия по количеству выделившихся аммиака и воды от времени при температурах от 100-200°C представлены на рис. 3.

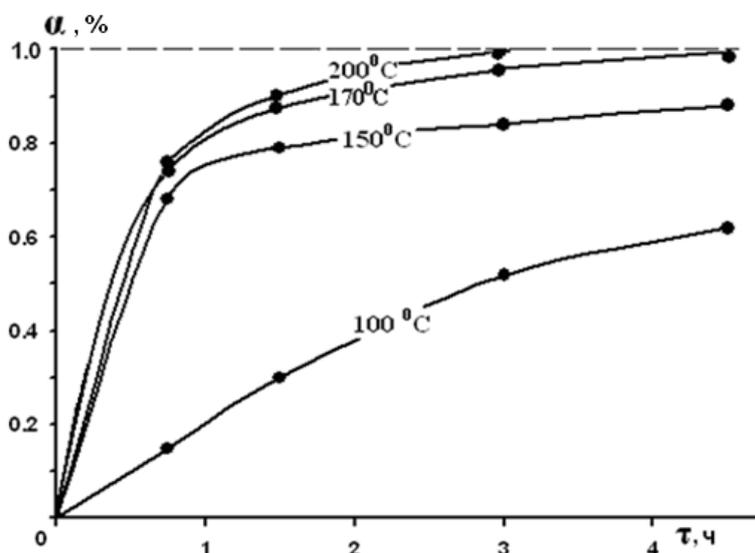


Рис. 3. Зависимость степени образования продукта по количеству аммиака и воды, выделившихся при взаимодействии кварцевого песка с бифторидом аммония, от времени (τ) при различных температурах.

В расплаве NH_4HF_2 и кварцевого песка взаимодействие протекает с максимальной скоростью и при 200°C за 3 часа достигается выделение аммиака более 98% от теоретически возможного, что согласуется с данными термического анализа.

Твердый остаток после взаимодействия представляет собой порошкообразный продукт белого цвета. По данным рентгенофазового анализа в остатке обнаружены следующие фазы: $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ –86.2%, SiO_2 –12%, $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ –1.8%.

Очистку полученного продукта проводили методом сублимации на установке специальной конструкции при температуре 300-450°C. Для улавливания и сбора летучих продуктов применяли конденсатор (11).

Поглощение газообразного аммиака осуществляли водой.

Зависимость степени образования гексафторосиликата аммония при различных температурах и времени выдержки представлена на рис. 4.

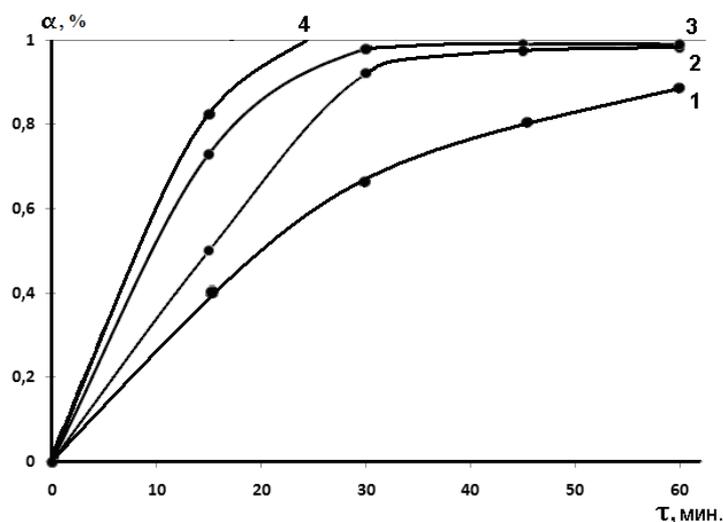


Рис. 4. Зависимость степени образования гексафторосиликата аммония (α) при различных температурах от времени выдержки (τ). Температура ($^{\circ}\text{C}$): 1 – 300; 2 – 350; 3 – 400; 4 – 450.

Установлено, что наиболее эффективный технологический режим при сублимации – 400°C , время выдержки 30-45 мин, так как выход продукта $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ достигает 98 %.

На основании полученных экспериментальных данных были рассчитаны константы скоростей реакций и энергии активации (табл. 3) для стадий взаимодействия и сублимации.

Таблица 3. Значения констант скоростей (k_c) и энергии активации (E_a) фторирования и образования летучего гексафторосиликата аммония при различных температурах.

	T, $^{\circ}\text{C}$	k_c , мин^{-1}	E_a , кДж/моль
Взаимодействие	100	0,00356	12,6
	150	0,00539	
	200	0,00641	
Сублимация	300	0,06593	8,0
	350	0,09571	
	450	0,1798	

Примесные соединения Al, Fe, Na, K при сублимации образуют простые фториды (реакции 2-6), которые остаются в нелетучем остатке.

Остаточная масса составляет 3.60 %, согласно расчетным данным по химическим реакциям 3.30 % (табл. 2), что имеет удовлетворительную сходимость.

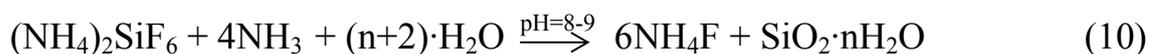
Процесс сублимации характеризуется низкой энергией активации, равной 8 кДж/моль, и достаточно высокой константой скорости реакции: при температуре 450°C $k_c = 0.1798 \text{ мин}^{-1}$, поэтому и в результате экспериментальных исследований сделан вывод, что температура 400°C является наиболее благоприятной для получения продукта $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ при степени его образования, равной до 98 %, которое достигается за 30-45 мин. Летучий гексафторосиликат аммония по данным эмиссионного спектрального анализа имеет высокую чистоту – содержание металлических примесей не превышает $10^{-3} - 10^{-5} \%$ (Al, Fe, Mn, Mg, Cu). Распределение твёрдых фаз в этом образце по данным рентгенофазового анализа составляет: $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 - 87.2 \%$, $\text{SiO}_2 - 12.8 \%$. Содержание фтора в полученном продукте по данным химического анализа составляет 56.33 мас. %.

Из гексафторосиликата аммония электролитическим методом можно извлекать аморфный кремний.

В главе 4 приведены результаты процесса получения аморфного кремнезема из гексафторосиликата аммония и исследований его свойств и структуры.

С целью получения химически чистого аморфного кремнезема, гексафторосиликат аммония после растворения в дистиллированной воде отделяли от непрореагировавшего кварца и нерастворимых примесей фильтрованием. Среднее содержание осадка на фильтре составляет 12.3% (мас.), что соответствует данным рентгенофазового анализа образцов (см. Главу 3).

Путем гидролиза гексафторосиликата аммония аммиачной водой получен аморфный кремнезем по реакции:



Образующуюся суспензию фильтровали и промывали дистиллированной водой до постоянной массы, затем осадок с фильтра прокаливали при 400°C. Маточный раствор, содержащий NH_4F , можно использовать для регенерации фторирующего реагента. При выпаривании раствора фторид аммония кристаллизуется в бифторид аммония по реакции:



который поступает в начало технологического процесса переработки исходного сырья.

Из нелетучего остатка после возгонки $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ можно получать оксиды и фториды примесных элементов: алюминия, железа и другие.

По разработанному фторидному способу получен аморфный кремнезем с удельной поверхностью 98 м²/г, размеры частиц около 20 нм, среднее значение размера пор около 3 нм, при содержании примесей менее 1·10⁻⁴ мас. %, насыпная масса: неуплотненного - 60 г/л, уплотненного - 140 г/л, рН суспензии - 4.

Выявлено, что на энергодисперсионном спектре образца аморфного кремнезема примесные элементы не обнаружены (рис. 5б).

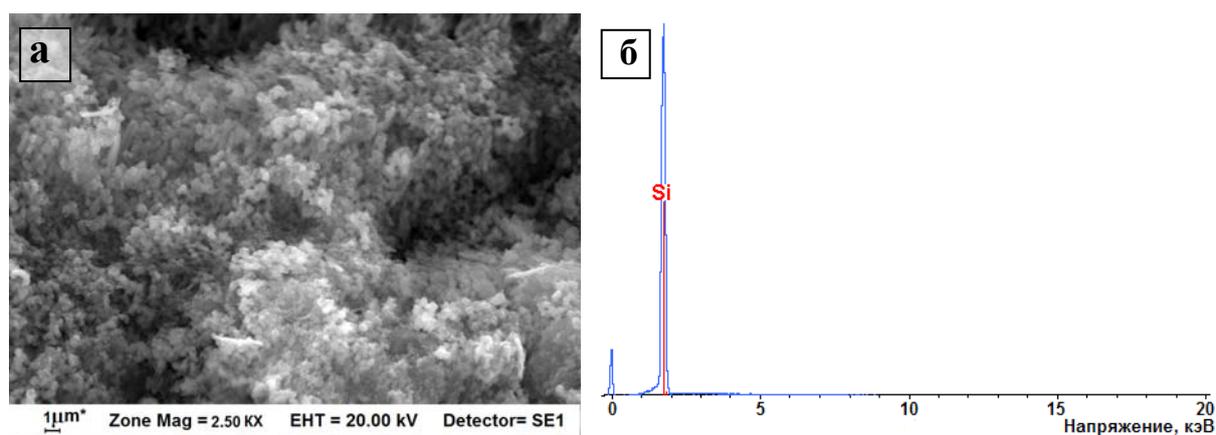


Рис. 5. Микрофотография (а) и энергодисперсионный спектр (б) образца аморфного кремнезема, полученного по фторидному способу.

Более детальные исследования образцов аморфного кремнезема проводили в Институте химии твердого тела (Франция). Провели прямые

процессы фторирования F_2 -газом аморфного кремнезема. F_2 -газ был разбавлен в аргоне в соотношении 10 и 50 % об. Опыты были выполнены при комнатной температуре, время выдержки два часа.

Полученные образцы исследовали с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (погрешность анализа $\pm 0,05$ мас. %) и рентгенофазового анализа (рис.6). Все образцы содержат фтор, связанный с атомами кремния, включая исходный материал, когда фтор присутствует в виде $(NH_4)_2SiF_6$ (рис.6а).

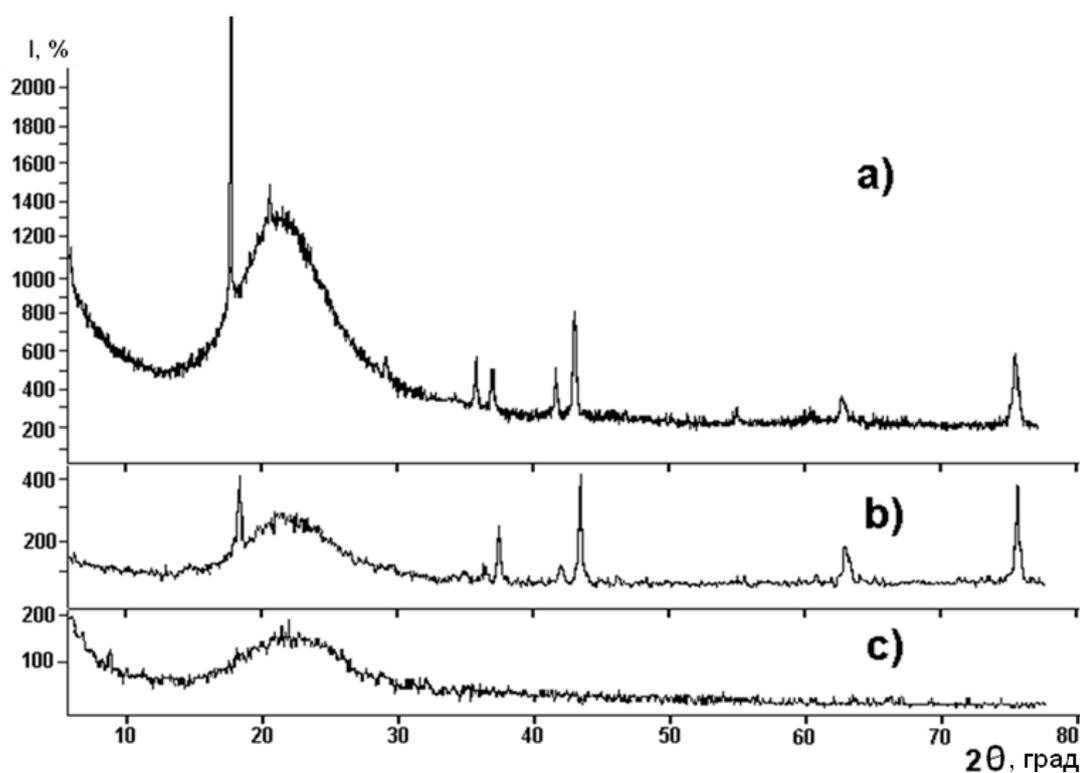


Рис. 11. Рентгенофазовый анализ для образцов:

а – исходный аморфный кремнезем; б – аморфный кремнезем обработанный фтор-аргоновой смесью, содержащей 10 % F_2 ; с – аморфный кремнезем, обработанный фтор-аргоновой смесью в соотношении 1:1.

Также установлено, что при использовании реакторов из стеклоуглеродного материала содержание углерода в аморфном кремнеземе составило до 30 мас. %. В случае применения реакторов из фторопластового материала - 1.6 мас. %.

Было выявлено, что после фторирования аморфного кремнезема

содержание углерода существенно уменьшилось. При соотношении 10 % F₂-газ его содержание уменьшилось до 1.82 мас.%, а при 50 % до 0.24 мас.% .

Спектры MAS ЯМР ¹⁹F, представленные на рис. 7, записывали на спектрометре фирмы Bruker Avance-300 (B₀ - 7 Тл, частота Лармора - 282.2 МГц). Химический сдвиг ¹⁹F эталонного CFCI₃ принимался за 0 м.д. Спектры реконструировались с помощью программного обеспечения DMFIT.

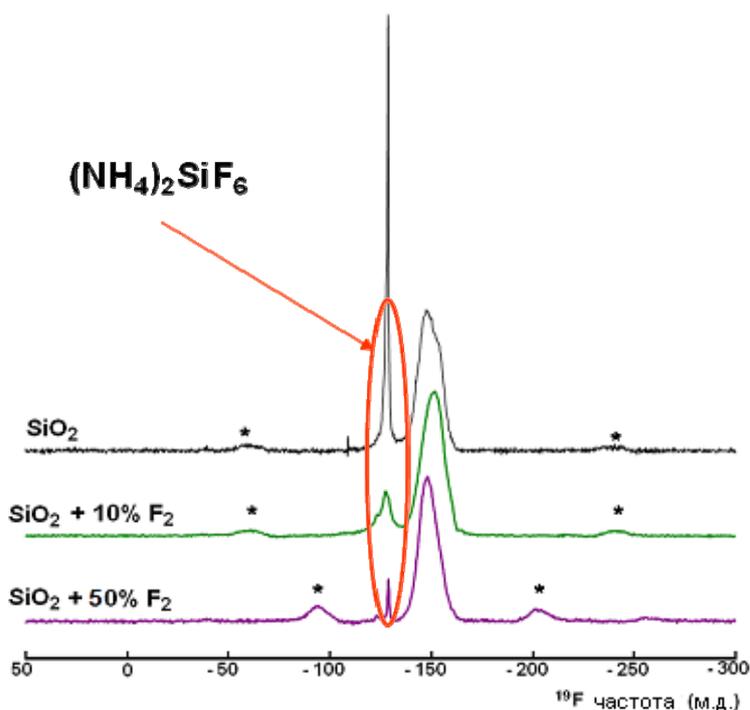


Рис. 7. ¹⁹F MAS ЯМР спектры образцов исходного кремнезема, полученного по фторидному способу, и образцов фторирования аморфного кремнезема + 10% F₂-газ и + 50% F₂-газ.

* - боковые полосы.

Спектры показывают асимметричный поверхностный слой с боковыми полосами. Химические сдвиги эталонов, интенсивностей и экспериментальных изотропных химических сдвигов представлены в табл. 4.

Эти данные показывают, что обработка полученного кремнегеля 25 % раствором аммиака, прокалка при температуре 300°C не удаляет полностью гексафторосиликат аммония, поэтому необходимы дополнительные операции очистки от фтора, которого в аморфном

кремнеземе содержится до 4 % (данные РФС и химического анализов).

Таблица. 4. Данные по ЯМР образцов.

	Линия	δ_{iso} (м.д.)	Интенсивность (%)	Распределение
Аморфный кремнезем	1	-127.5	13.5	$(SiF_6)^{-2}$
	2	-128.5	14.5	$(NH_4)_2SiF_6$
	3	-148	57	$O_{3/2}-Si-F$
	4	-154	15	$O_{3/2}-Si-F$ (изолированный)
Аморфный кремнезем + 10 % F_2 -газ	1	-128	11.5	$(NH_4)_2SiF_6$
	2	-147	31.7	$O_{3/2}-Si-F$
	3	-151	23.2	$O_{4/2}-Si-F$
	4	-155	30.0	$O_{3/2}-Si-F$ (изолированный)
Аморфный кремнезем + 50 % F_2 -газ	1	-129	1.7	$(NH_4)_2SiF_6$
	2	-146	43.6	$O_{3/2}-Si-F$
	3	-150	30.8	$O_{4/2}-Si-F$
	4	-154	23.6	$O_{3/2}-Si-F$ (изолированный)

Установлено, что при фторировании аморфного кремнезема F_2 -газом, количество $(NH_4)_2SiF_6$ понижается (табл. 4) и может быть обнаружено только ЯМР-спектроскопией, но количество фтора увеличивается, образуются оксифториды. При этом увеличивается гидрофобность аморфного кремнезема.

Предложена технологическая схема переработки кварцосодержащего сырья с получением аморфного кремнезема (рис. 8).

Получение аморфного кремнезема осуществляли из кварцевых песков Чалганского месторождения с использованием бифторида аммония без применения специальной кислотоупорной аппаратуры при невысоких материало- и энергозатратах.

По характеристикам полученный по фторидному способу аморфный кремнезем соответствует гидрофобному AEROSIL R972, производимого на предприятии Evonic (Германия). Себестоимость аморфного кремнезема ниже себестоимости AEROSIL R972 примерно в 2 раза. Полученный по фторидной технологии аморфный кремнезем пригоден для улучшения и придания текучести порошкам, сгущения водостойких систем, применения в коррозионно-защитных красках (для пеногашения), улучшения

гидрофобии и реологии офсетных красок и как усиливающая добавка для холодно-отвердевающего силиконового каучука.



Рис. 8. Технологическая схема получения аморфного кремнезема из природных кварцевых песков Чалганского месторождения Приамурья.

Закключение содержит краткие результаты проведенных исследований.

ВЫВОДЫ

1. Взаимодействие измельченного кварцевого песка и бифторида аммония проходит в две стадии по следующему механизму: 1). химическое взаимодействие с образованием фаз $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_6\text{F}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ при температуре 100.9°C ; 2). сублимация $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ при температуре 209.6°C .
2. Механическое измельчение кварцевого песка активирует процесс взаимодействия и понижает температурный интервал на 50°C .

3. Проведение процесса взаимодействия кварцевого песка и бифторида аммония при стехиометрическом соотношении (1:2.85) с последующей обработкой аммиачной водой концентрацией 25 % при рН 8-9 и температуре 25 С, позволяет получить аморфный кремнезем с содержанием примесей менее $1 \cdot 10^{-4}$ мас.% и размером частиц около 20 нм.
4. Процесс фторидной переработки кварцевого песка в аморфный кремнезем является а операцией очистки до содержания примесных элементов соответствующих ГОСТу 14922-77 для гидрофобного Аэросила.
5. По результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и метода ЯМР установлено, что в аморфном кремнеземе, полученном по фторидному способу содержание углерода составляет 1.6, а фтора – менее 4 % мас.
6. Предложенная технологическая схема переработки кварцсодержащего сырья обеспечивает получение аморфного кремнезема, отвечающего требованиям ГОСТ 14922-77 для гидрофобного Аэросила.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Маракушев А.А., Римкевич В.С., Демьянова Л.П. Специфика развития флюидно-силикатно-металлической несмесимости расплавов // Докл. акад. наук. 2007. Т. 413. № 2. С.237-243.
2. Римкевич В.С., Маловицкий Ю.Н., Демьянова Л.П., Еранская Т.Ю., Белов Р.В. Изучение химико-металлургических процессов рациональной переработки алюмосиликатных и силикатных пород и техногенных отходов // Химическая технология. 2007. Т. 8. №2. С.65-70.
3. Римкевич В.С., Маловицкий Ю.Н., Богидаев С.А., Пушкин А.А., Демьянова Л.П., Еранская Т.Ю. Эффективные технологии при комплексной переработке небокситовых руд // Известия ВУЗов. Сер. Цветная металлургия. 2008. № 2. С.34-40.
4. Демьянова Л.П., Трессо А., Бюзаре Ж. Ю., Мартино Ш., Лежъен К.,

Маловицкий Ю.Н., Римкевич В.С. Изучение свойств аморфного кремнезема, полученного фторидным методом // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 2. С.188-193.

5. Римкевич В.С., Пушкин А.А., Маловицкий Ю.Н., **Демьянова Л.П.**, Гиренко И.В. Изучение процессов фторидной переработки небокситовых руд. Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. Вып. 1. С. 8-13.

6. Римкевич В.С., Мельниченко Е.И., Маловицкий Ю.Н., Эпов Д.Г., **Демьянова Л.П.** Экспериментальное изучение физико-химических условий переработки силикатных и алюмосиликатных пород методом фторидной металлургии // Материалы XV Российского совещания по экспериментальной минералогии. - Сыктывкар: Изд-во: Геопринт. 2005. С. 494-496.

7. Римкевич В.С., Маловицкий Ю.Н., **Демьянова Л.П.** Способ переработки кремнеземсодержащего сырья // Патент РФ № 2286947. 2006.

8. Римкевич В.С., Маловицкий Ю.Н., **Демьянова Л.П.**, Воробьев Ю.А., Белов Р.В. Исследование процессов комплексной переработки небокситовых руд Дальневосточного региона России // Тихоокеанская геология. 2006. Т.25. № 3. С.66-74.

9. Римкевич В.С., Маловицкий Ю.Н., **Демьянова Л.П.**, Еранская Т.Ю., Денисенко А.С. Ликвационный метод переработки небокситовых руд с извлечением алюминия и кремния // Сборник научных трудов. Современные технологии освоения минеральных ресурсов. - Красноярск: Изд-во ГУЦМиЗ. 2006. Вып.4. С. 407-411.

10. Римкевич В.С., Сорокин А.П., Маловицкий Ю.Н., Пархоцик В.В., **Демьянова Л.П.** Новые технологии комплексной переработки минерального сырья Верхнего Приамурья // Сборник научных трудов. IV Международный форум по региональному сотрудничеству и развитию между Китаем и Россией. Китай, Харбин: Из-во общественной академии наук КНР. 2006. С.326-330.

11. Маловицкий Ю.Н., Римкевич В.С., **Демьянова Л.П.** Получение

аморфного кремнезема с использованием фторирующих реагентов // Труды II Международного Сибирского семинара (Современные неорганические фториды) "INTERSIBFLUORIN"-2006. Томск. 2006. С.181-185.

12. Маловицкий Ю.Н., Римкевич В.С., **Демьянова Л.П.**, Скрипин Д.А., Белов Р.В., Воробьев Ю.А. Термическая диссоциация $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ как ключевой фактор при фторировании силикатов и алюмосиликатов // Материалы Международного симпозиума "Принципы и процессы создания неорганических материалов (III Самсоновские чтения). Хабаровск. 2006. С. 139-140.

13. Сорокин А.П., Римкевич В.С., Маловицкий Ю.Н., Пархоцик В.В., **Демьянова Л.П.** Комплексная переработка алюмосиликатного и силикатного сырья Верхнего Приамурья // Материалы XXVI Российской школы по проблемам науки и технологий. - Екатеринбург: УРО РАН. 2006. С. 314-316.

14. Римкевич В.С., Маловицкий Ю.Н., Пушкин А.А., **Демьянова Л.П.**, Еранская Т.Ю. Комплексная переработка небокситовых руд способом фторидной металлургии // Перспективные материалы. 2007. Т.2. Спец. выпуск. Сентябрь. С.498-501.

15. Римкевич В.С., Сорокин А.П., **Демьянова Л.П.**, Артеменко Т.В. Перспективы освоения технологий комплексной переработки алюмосиликатного и силикатного сырья Верхнего Приамурья // Международное совещание "Современные проблемы обогащения и глубокой комплексной переработки минерального сырья (Плаксинские чтения-2008)". Владивосток. Изд-во ТАНЭБЖ. 2008. Ч. 2. С.367.

16. **Демьянова Л.П.**, Макеева Т.Б., Маловицкий Ю.Н., Римкевич В.С. Наноструктура аморфного кремнезема, полученного фторидным методом // VIII Международная научная конференция "Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии". Кисловодск: Изд-во СевКавГТУ. 2008. С. 21-23.

17. Маловицкий Ю.Н., **Демьянова Л.П.**, Римкевич В.С. Получение нанодисперсного диоксида кремния фторидным методом // Сборник трудов III Международного Сибирского семинара (Современные неорганические фториды) "INTERSIBFLUORIN"-2008. Владивосток. Изд-во ИХ ДВО РАН. 2008. С.283-286.
18. Сорокин А.П., Римкевич В.С., **Демьянова Л.П.**, Артеменко Т.В. Перспективы освоения технологий комплексной переработки минерального сырья Верхнего и Среднего Приамурья // Сборник научных трудов "Современные технологии освоения минеральных ресурсов". - Красноярск: Изд-во СФУ. 2008. Вып. 6. С.164-181.
19. Римкевич В.С., Пушкин А.А., Маловицкий Ю.Н., **Демьянова Л.П.**, Гиренко И.В. Изучение процессов фторидной переработки небокситовых руд. Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. Вып. 1. С. 8-13.
20. **Демьянова Л.П.**, Буйновский А.С., Маловицкий Ю.Н., Римкевич В.С., Пушкин А.А. Фторидный способ переработки кварцсодержащего сырья Приамурья до получения чистых кремнепродуктов // Журнал Перспективные материалы. 2009. В печ.

Демьянова Лариса Петровна

**ФТОРИДНЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ
КВАРЦСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ПРИАМУРЬЯ
С ПОЛУЧЕНИЕМ ВЫСОКОКРЕМНИСТЫХ ПРОДУКТОВ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т