

УДК 66.022.3:662.7.004.18

В. С. РИМКЕВИЧ, Л. П. ДЕМЬЯНОВА (Институт геологии и природопользования АмурНЦ ДВО РАН)

ЭФФЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ



В. С. РИМКЕВИЧ,
зав. лабораторией,
канд. геол.-минерал. наук



Л. П. ДЕМЬЯНОВА,
старший научный сотрудник,
канд. техн. наук

Разработана эффективная технология комплексного извлечения гексафторсиликата аммония, аморфного кремнезема, аморфного кремния из природного кремнеземсодержащего сырья с использованием гидродифторида аммония.

Ключевые слова: кремнеземсодержащее сырье, гидродифторид аммония, аморфный кремнезем.

На территории РФ представлены практически все известные геолого-генетические типы кварца, включая нетрадиционные источники. Однако месторождения и проявления, сырье которых может быть использовано для получения особо чистых кварцевых концентратов (с учетом современной технологии обогащения сырья), относятся лишь к метаморфизованно-силектитовым, слюдоносно-пегматитовым и кварцево-жильным, а также кварцево-жильным первично кристаллизированным типам [1].

В Сибири и на Дальнем Востоке находится около 9 % общего числа месторождений кварцевых песков и 4 % всех запасов. На территории Верхнего и Среднего Приамурья мономинеральные кварцевые пески известны лишь в пределах Зейско-Бурейского бассейна [2]. Большинство месторождений и проявлений

кварцсодержащего сырья приурочено к отложениям сазанковской свиты, мощность которой изменяется от первых десятков метров на окраинах континентальных впадин и над выступами фундамента до 200 м в центральных частях прогибов. Пески обычно мелкозернистые, светлоокрашенные, содержат значительную примесь глинистого материала. Массовая доля кремнезема колеблется в пределах 80–95 %.

Всего в Верхнем и Среднем Приамурье известно около двух десятков месторождений кварцсодержащих песков, но наиболее изученными являются Антоновское, Святогоровское и Чалганское.

Добыча и переработка кварц-каолин-полевошпатовых песков

Чалганское месторождение кварц-каолин-полевошпатовых песков расположено на Транссибирской железнодорожной магистрали, в непосредственной близости от автомагистрали Москва — Владивосток и в 400 км к северо-западу от г. Благовещенка. Запасы, утвержденные в ГКЗ, составляют, млн т: формовочного песка по категориям А+В+С₁ 9,8; С₂ — 10,3; стекольного песка по категориям А+В+С₁ — 8,3; С₂ — 8,2. Общие запасы кварцевых песков достигают 36,6 млн т, каолина — 65; полевого шпата — 3,6. Среднемировая цена 1 т кварцевого песка составляет 10 долл. США, каолина — 50, полевого шпата — 70.

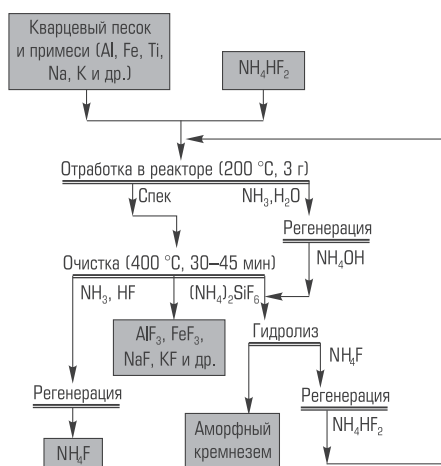
На базе Чалганского месторождения действует Экспериментально-технологический филиал (ЭТФ) Амурского научного центра (АмурНЦ) ДВО РАН, в состав которого входят: карьер кварц-каолин-полевошпатовых (ККП) песков, основное производство с обогатительной фабрикой, площадка очистных сооружений, хвостохранилище, водохранилище производственного водоснабжения,

Таблица 1. Химический состав (%) исходного сырья полученных товарных продуктов*

Оксиды	Исходное сырье	Кварцевый песок			Каолиновый концентрат	Полевошпатовый концентрат
		Формовочный (-0,4+0,2 мм)	Стекольный (-0,5+0,1 мм)	Для водоочистки (-2+0,4 мм)		
SiO ₂	77,38	95,8	96,86	97,3	50,28	69,72
Al ₂ O ₃	14,75	2,4	0,47	0,70	33,88	16,27
Fe ₂ O ₃	0,46	0,2	0,17	0,11	0,71	0,32
TiO ₂	0,35	0,16	0,08	0,06	0,47	0,40
Na ₂ O+K ₂ O	1,78	1,16	1,19	1,13	1,34	12,3

*Составы образцов определены в Аналитическом центре ИГиП ДВО РАН.

© Римкевич В. С., Демьянова Л. П., 2014



Технологическая схема получения аморфного кремнезема из кварцевых формовочных песков по фторидной технологии

автотранспортный цех, ремонтно-механический участок и участок опытных технологий. Проектная мощность I очереди ЭТФ составляет 85,5 тыс. т кварцевых песков, 50 тыс. т каолина и 12,4 тыс. т полевошпатовых концентратов в год.

АмурНЦ ДВО РАН имеет лицензию на добычу и переработку КПП-песков. Технология переработки песков предусматривает операции дробления комков, дезинтеграции в скруббере, измельчения многостадийной классификации в спиральном и камерном классификаторах и гидроциклонах, сгущения, фильтрования, флотации (при получении полевошпатового концентрата).

Конечным результатом переработки являются кондиционные товарные продукты: кварцевые пески, каолиновый и полевошпатовый концентраты. Химический состав исходного сырья и товарных продуктов приведен в **табл. 1**.

В ЭТФ исследована возможность получения новой наукоемкой продукции — гексафторсилката аммония, аморфного кремнезема и аморфного кремния высокой степени химической чистоты с использованием дешевого и доступного сырья — кварцевых песков.

Фторидная переработка кремнеземсодержащего сырья

Известные способы получения аморфного кремнезема (АК) связаны со сложными многоступенчатыми процессами и требуют использования дорогостоящих реагентов, специфического исходного сырья и оборудования [3, 4]. Поэтому был разработан новый, лишенный этих недостатков, способ получения АК из местного, широко распространенного кремнеземсодержащего сырья (кварцевых формовочных песков) с использованием доступного фторирующего реагента — гидродифторида аммония (NH₄HF₂). При температуре 25 °С он не представляет существенной экологической опасности, а при нагревании становится мощным фторирующим

реагентом. Температура плавления NH₄HF₂ составляет 126,8 °С, температура разложения — 238 °С.

Очистку кварцевых формовочных песков гидродифторидом аммония от примесей проводили через получение промежуточного продукта — гексафторсилката аммония — (NH₄)₂SiF₆. На основании результатов исследований предложена малоотходная технологическая схема переработки кварцевых формовочных песков с получением АК (см. **рисунок**). При фторировании исходного сырья происходит следующая реакция взаимодействия основного компонента с гидродифторидом аммония:



Обработка кварцевых песков гидродифторидом аммония осуществляется в термическом реакторе специальной конструкции при температурах 150–200 °С. В рабочей зоне реактора образуется порошкообразный спек, состоящий из (NH₄)₂SiF₆ и примесных компонентов. Затем в барабанной вращающейся печи происходит сублимация (очистка) (NH₄)₂SiF₆ с образованием фторометаллатов, которые остаются в нелетучем остатке. Газообразный аммиак и пары воды улавливаются в баке с водным раствором в виде аммиачной воды и направляются на стадию гидролиза (NH₄)₂SiF₆.

Летучий гексафторсилкат аммония в адсорбционном аппарате взаимодействует с раствором аммиачной воды при pH = 8–9 по реакции (NH₄)₂SiF₆ + 4NH₃ + (n + 2)H₂O = 6NH₄F + SiO₂·nH₂O. Образующаяся пульпа из адсорбционной колонны направляется на разделение твердой и жидкой фазы в вакуум-фильтр, где отделяется твердый осадок АК, а раствор фторида аммония поступает на регенерацию.

Полученный аморфный кремнезем сушат в электропечи и транспортируют на склад готовой продукции.

По данным спектрального анализа содержание металлических примесей (Al, Fe, Mn, Mg, Cu) в полученном гексафторсилкате аммония не превышает 10⁻⁴–10⁻⁵ % (мас.). Он обладает сильными бактерицидными и огнестойкими свойствами и широко используется в промышленности.

Удельная поверхность АК составляет 98 м²/г, средний размер частиц ~20 нм, средний размер пор — около 3 нм [5].

По техническим характеристикам АК, полученный по фторидной технологии [6], соответствует гидрофобному кремнезему

Таблица 2. Характеристика кремнезема AEROSIL марки R972 и АК, полученного по фторидной технологии

Показатели	AEROSIL R 972	Аморфный кремнезем, полученный в ИГиП ДВО РАН
Удельная поверхность, м ² /г	110 ± 20	98
Плотность набивки, г/л	50	50
Потери при сушке в течение 2 ч при 105 °С, % (мас.)	< 0,5	<0,5
Содержание углерода, % (мас.)	0,6–1,2	1,2
pH	3,6–4,4	4


AEROSIL R972 (табл. 2), производимому на предприятии Evonic (ФРГ), но его себестоимость почти в два раза ниже.

Полученный по фторидной технологии АК можно использовать с целью придания текучести порошкам, сгущения водостойких систем, добавки в коррозионно-защитные краски, холодно-отвердевающий силиконовый каучук и для других целей.

При среднемировой стоимости 1 т кварцевых песков 10 долл. США стоимость 1 т получаемой из них наукоемкой продукции составляет, долл.: гексафторсиликата аммония — 4 тыс.; аморфного кремнезема — 5 тыс.; аморфного кремния — 200 тыс.

Разработанную технологию можно реализовать на стандартном опытно-промышленном и промышленном оборудовании, выпускаемом производителями химической аппаратуры.

сырьевая база Амурской области на рубеже веков. — Благовещенск : Зeya, 2000.

3. *Рakov Э. Г.* Химия и технология неорганических фторидов. — М. : МХТИ, 1990.
4. Пат. 2061656 РФ. Способ получения аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи / Л. А. Земнухова, В. И. Сергиенко, В. С. Каган и др. ; Бюл. № 31. 1996.
5. *Демьянова Л. П., Трессо А., Бюзаре Ж. Ю.* и др. Изучение свойств аморфного кремнезема, полученного фторидным методом // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 2.
6. Пат. 2286947 РФ. Способ переработки кремнеземсодержащего сырья / В. С. Римкевич, Ю. Н. Маловицкий, Л. П. Демьянова ; Бюл. № 31. 2006. 

Библиографический список

1. *Еремин Н. И., Дергачев А. Л.* Экономика минерального сырья. — М. : КДУ, 2007.
2. *Васильев И. А., Капанин В. П., Ковтонюк Г. П.* и др. Минерально-

Римкевич Вячеслав Сергеевич,

e-mail: vrimk@yandex.ru

Демьянова Лариса Петровна,

e-mail: larisa-demyanova@ascnet.ru

EFFICIENT TECHNOLOGY OF PROCESSING OF SILICON-CONTAINING RAW MATERIALS

Rimkevich V. S.¹, Head of Laboratory, Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, e-mail: vrimk@yandex.ru

Demyanova L. P.¹, Senior Researcher, Candidate of Engineering Sciences

¹ Institute of Geology and Natural Use of Amur Science Center of Far Eastern Department of Russian Academy of Sciences (Blagoveshchensk, Russia)

Nowadays, well-known types of silicon-containing raw materials are used for obtaining of ammonium hexafluosilicate, amorphous silica and amorphous silicon, which are widely applied in various branches of industry. Wide-spread silicon-containing raw materials are quartz sands, containing small quantity of harmful impurities. Objects of experimental researches are quartz sands, obtained at the time of concentration of quartz-kaolin feldspar-bearing mineral raw materials of Chalganskoe deposit (Amur Oblast). Complex processing of quartz sands was carried out by fluoride technology, using available fluorating reagent (ammonium hydrofluoride (NH₄HF₂)) with the temperature of 200 °C during 3 hours. Purification of quartz sands from harmful impurities was carried out through formation of intermediate product (ammonium hexafluosilicate ((NH₄)₂SiF₆)), which was sublimed at the temperature of 400 °C during 30–40 min. Nanoparticles of amorphous silica with high chemical purity was obtained by hydrolysis of water solution (NH₄)₂SiF₆ by ammonia water (NH₃OH). According to the data of spectral analysis, content of impurities was not more than 10–4 % (wt.). Fluorating component and ammonia water were regenerated and directed on the stages of technological process. In the time of electrolysis of water solution of ammonia hexafluosilicate, there was obtained the amorphous silicon. As a result of the carried out researches, there was developed the efficient technology of complex extraction of various science-intensive high-silicon products. Developed technology can be realized on standard experimental-industrial and industrial equipment.

Key words: *silicon-containing raw materials, ammonium hydrodifluoride, amorphous silica.*

REFERENCES

1. *Eremin N. I., Dergachev A. L.* *Ekonomika mineralnogo syrya* (Economics of mineral raw materials). Moscow : «KDU» Publishing House, 2007.
2. *Vasilev I. A., Kapaniin V. P., Kovtonyuk G. P.* et al. *Mineralno-syrevaya baza Amurskoy oblasti na rubezhe vekov* (Mineral raw-material base of Amur Oblast at the turn of the century). Blagoveshchensk : Zeya, 2000.
3. *Rakov E. G.* *Khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh ftoridov* (Chemistry and technology of inorganic fluorides). Moscow : Moscow Chemical-Technological Institute, 1990.
4. *L. A. Zemnukhova, V. I. Sergienko, V. S. Kagan et al.* *Sposob polucheniya amornogo dioksida kremniya iz risovoy shelukhi* (Method of obtaining of amorphous dioxide of silicon from rice hulls). Patent RF, No. 2061656. Bulletin No. 31. 1996.
5. *Demyanova L. P., Tresso A., Byuzare Zh. Yu.* et al. *Izucheniye svoystv amornogo kremnezema, poluchennogo ftoridnym metodom* (Research of properties of amorphous silica, obtained by fluoride method). *Neorganicheskie materialy – Inorganic materials*, 2009, Vol. 45, No. 2.
6. *V. S. Rimkevich, Yu. N. Malovitskiy, L. P. Demyanova.* *Sposob pererabotki kremnezemsoderzhashchego syrya* (Method of processing of silicon-containing raw materials). Patent RF, No. 2286947. Bulletin No. 31. 2006.