

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК: 666.32+669.712.3

К. Г. АСЛАНЯН, В. Б. МУРАДЯН, А. А. ШАХНАЗАРЯН,
Л. Х. ЧАЛАБЯН, А. С. ГАСПАРЯН

К ВОПРОСУ СИНТЕЗА АЛЮМОСИЛИКАТА СОСТАВА Al_2SiO_5

К алюмосиликатам в природе относится группа широко распространенных минералов. Они слагают более 70% горных пород и включают около 300 минеральных видов, в том числе важнейшие породообразующие—полевые шпаты, фельдшпатоиды, минералы группы слюд, группы цеолитов и др.

Разрушение алюмосиликатов на поверхности Земли приводит к образованию глинистых минералов (каолин, глины), гидрослюд, бокситов и др. [3].

В группе природного силлиманита объединены три отличающиеся по структурным особенностям модификации одного и того же состава вещества с одинаковой эмпирической формулой $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ или Al_2SiO_5 , носящие названия дистен, андалузит и силлиманит, а также близкий по структуре муллит.

В природе значительных запасов чистых алюмосиликатов не встречается, поэтому прибегают к их искусственному получению.

Синтетические алюмосиликаты высокой степени чистоты и дисперсности применяются при производстве термостойкой керамики, отбеливающих добавок при производстве фарфоро-фаянсовых изделий, абразивных материалов при обработке поверхностей со средней твердостью, а также наполнителей в пластмассу и резину. Они могут использоваться для получения алюмосиликатных волокон. Текстильные изделия из них, благодаря высоким термическим и изоляционным характеристикам, могут применяться в самых различных отраслях техники и промышленности [5].

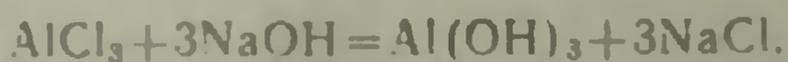
Известны различные способы получения алюмосиликатов, как, например, путем термической обработки алюмосиликагеля, осажденного из водных растворов при $800^\circ C$ [13], путем взаимодействия кремнийорганических и алюминийорганических соединений с дальнейшей термообработкой смеси [6]. Алюмосиликат в виде «усов» получают реакцией паров галогенидов алюминия и кремния при повышенных температурах [11]; алюмосиликат состава $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ получают путем «сжигания» в токе кислорода расплава хлоралюмината натрия $NaAlCl_4$ в присутствии аморфного кремнезема SiO_2 или метасиликата натрия Na_2SiO_3 при температуре $800-1000^\circ C$ [1, 2, 7, 12].

Нами разработан способ получения алюмосиликата из отходов производства цеха конденсаторной фольги Канакерского алюминиево-

го завода, которые представлены тонкодисперсной гидроокисью алюминия и диатомитовой глины Цовинарского месторождения Армянской ССР.

Гидроокись алюминия. В цехе конденсаторной фольги Каназа в процессе электролитического травления металлического алюминия получают конденсаторную фольгу с развитой поверхностью. Процесс ведут в ваннах объемом 1,5 м³, наполненных раствором NaCl при концентрации 85—95 г/л.

Металлический алюминий (анод) в виде фольги толщиной 100 мкм и шириной 500 мм погружается в ванну и непрерывной лентой проходит между медными пластинами (катод) в растворе со скоростью 80 см/мин. Электрохимическое травление происходит под воздействием постоянного тока в ванне. В результате электролиза в ванне образуется хлористый алюминий, который, гидролизуясь в присутствии гидроокиси натрия, образует Al(OH)₃ по реакции:



В ванне поддерживается температура 90°C за счет экзотермической реакции и регулируется автоматически с помощью водяного холодильника. Для интенсификации процесса в раствор добавляют сульфат натрия в количестве 20 г/л. Образующаяся гидроокись алюминия размерами частиц 4—6 мкм удаляется из ванны в каждые 25—30 минут автоматически. Таким образом, в процессе получения конденсаторной фольги образуются отходы производства в виде тонкодисперсной гидроокиси алюминия, которые и выбрасываются.

Диатомиты. Эти осадочные породы озёрного или морского происхождения состоят из субмикроскопических частиц органического происхождения (диатомитовые водоросли), панцири которых насквозь пропитаны кремнеземом, содержание которого иногда достигает 98%. После вымирания водорослей панцири слагают залежи диатомитов. Обладают большой пористостью, малым объемным весом, абсорбционными и теплоизоляционными свойствами. В нашей республике имеется ряд месторождений диатомитов, обладающих значительными запасами. Это Джрадорское, Цовинарское, Воротанское, Парбийское и другие. Для экспериментов использовались диатомиты Цовинарского месторождения, химический анализ которых приводим ниже (вес. %): SiO₂—83,34; Al₂O₃—4,02; Fe₂O₃—0,54; CaO—0,77; MgO—0,32; K(Na)₂O—0,60; влага—4,81; п. п. п. 5,59.

Экспериментальная часть. Тонкодисперсная гидроокись алюминия и разрыхленный диатомит берутся в расчетных количествах для получения алюмосиликата при мольном соотношении окислов Al₂O₃ : SiO₂ = 1 : 1, при этом пульпа гидроокиси алюминия разбавляется водой до Ж : Т = 4 : 1 и тщательно перемешивается до гомогенизации.

Измельчение диатомита также происходит в водной среде при Ж : Т = 4 : 1 в шаровой мельнице до получения гомогенной пульпы. Затем пульпа гидроокиси алюминия смешивается с пульпой диатомита из расчета на сухое вещество 2 : 1 весовых частей соответственно. Обычно

для опытов брали 2 кг $Al(OH)_3$ и 1 кг диатомита. Смесь тщательно перемешивается в баке до получения однородной пульпы, после чего фильтруется на воронке Бюхнера и сушится в шкафу при $120^\circ C$ в течение трех часов. Образуется механическая смесь гидроокиси алюминия и диатомита, где между исходными веществами достигается тесный контакт, что благоприятно для быстрого течения твердофазной реакции. Прокаливание смеси при $1250^\circ C$ в течение 2-х часов для осуществления твердофазной реакции проводится в шахтной печи марки ШП-1 с постепенным повышением температуры.

При этом протекает реакция:



Регулирование температуры в печи осуществляется автоматически с помощью электронного потенциометра ЭПД-120.

Полученный порошкообразный алюмосиликат снежно белого цвета, по своим кристаллооптическим и рентгеновским данным соответствует силлиманиту состава Al_2SiO_5 . Под микроскопом наблюдаются тонкие игольчатые кристаллы размером 10—12 мкм. Показатели светопреломления $N_g = 1,676$; $N_p = 1,656$; удельный вес определен пикнометрическим методом и равен 3,24. Химический анализ полученного силлиманита показал содержание окислов (вес. %): SiO_2 —37,04; Al_2O_3 —62,95. Ниже приводим рентгеновские данные синтетического силлиманита.

Порошковая рентгенограмма синтетического силлиманита (Cu—анткатод, Ni—фильтр)

№№ n/n	l	d/n	№№ n/n	l	d/n
1	6	5,334	12	8	1,674
2	9	3,421	13	7	1,593
3	10	3,369	14	6	1,565
4	7	2,891	15	9	1,517
5	6	2,684	16	6	1,446
6	8	2,542	17	2	1,4 8
7	4	2,289	18	5	1,396
8	9	2,204	19	6	1,324
9	7	2,112	20	2	1,289
10	6	1,862	21	4	1,270
11	5	1,799	22	4	1,251

Как показывают данные таблицы, все основные линии по интенсивности и по межплоскостным расстояниям соответствуют силлиманиту, приведенному в рентгеновском определителе [10].

Ход твердофазной реакции можно представить следующим образом. Сначала оба реакционноспособных кристалла соприкасаются. При высоких температурах происходит перенос вещества (диффузия) с образованием реакционного слоя, который имеет структурные и стехиометрические несовершенства. Это переходное состояние сохраняется на протяжении всей реакции. С увеличением температуры и продолжительности реакции увеличивается концентрация молекул новообразований и ускоряется диффузионный процесс. В конечном состоянии продукт реакции

находится в сильно неупорядоченном виде, причем сохраняются остатки исходных веществ, которые не прореагировали.

Скорость диффузии зависит также от кристаллографических направлений из-за анизотропии большинства кристаллических веществ. Поэтому коэффициенты диффузии по различным направлениям кристалла различаются.

При протекании твердофазных реакций следует учитывать также природу границы фаз и скорость диффузии через фазы, которая зависит от коэффициентов самодиффузии на поверхности и природы уже образовавшегося на границе фаз продукта реакции.

Для протекания диффузионных процессов и твердофазной реакции большое значение имеет активность реагирующих веществ. Активными твердыми телами называют тела с термодинамически и структурно нестабильными расположениями элементов кристаллической решетки [9]. Активное состояние наступает вследствие сильного увеличения поверхности, высокой концентрации дислокаций и атомных дефектов. Использованные нами гидроксид алюминия и диатомит для получения синтетического алюмосиликата принадлежат к числу таких активных веществ ввиду сильно увеличенной поверхности и высокой концентрации дислокаций и атомных дефектов при обезвоживании гидроксид алюминия и частиц диатомита.

При образовании устойчивой модификации α - Al_2O_3 обезвоживание $\text{Al}(\text{OH})_3$ проходит через различные структурные состояния, переходные фазы и модификации окиси алюминия, которые являются нестабильными и возникают в интервале температур от 500 до 1200°C. В этом переходном пути и проявляется активность окиси алюминия, способность ее вступить в твердофазную реакцию с кремнеземом, который в свою очередь также претерпевает модификационные изменения при термообработке до 1250°C: превращение β -кварца в α -кварц при 575°C и превращение α -кварца в тридимит при 870°C. Следует отметить, что алюмосиликат не образуется при данной температуре, если в качестве исходных веществ берут α - Al_2O_3 и тридимит и появляется только при использовании гидроксид алюминия и активного диатомита, которые претерпевают модификационные изменения при термообработке и при этом вступают в твердофазную реакцию. Таким образом, в этом случае не просто повышается скорость реакции—реакция становится принципиально возможной только благодаря временной нестабильности кристаллических решеток $\text{Al}(\text{OH})_3$ и SiO_2 , характеризующихся высокой подвижностью частиц решетки.

Твердофазные реакции имеют большое практическое значение и играют особенно важную роль в керамической промышленности, так как реакции в этом случае проходят путем обменных процессов в твердом веществе, исключительно посредством диффузии.

Синтетический силлиманит нами был использован в массе для изготовления тонкостенной керамики, в качестве отошающего материала (обычно используют кварц полевошпатовый песок). Лабораторные испытания, проведенные совместно с п/о «Армфарфор», дали положительные

результаты. Полученные фарфоро-фаянсовые изделия отличались белизной при сохранении прочностных характеристик.

Применение синтетического силлиманита дает возможность также расширить сырьевую базу производства тонкостенной керамики путем использования высокожелезистых небеложгущихся глин без предварительного обогащения. Белизна черепка фарфоро-фаянсовых изделий достигается путем гетерогенной диффузии ионов железа в кристаллическую решетку силлиманита, что и приводит к уменьшению его концентрации в общей массе [4].

Следует отметить, что в течение десяти лет отходы производства цеха конденсаторной фольги Каназа выбрасывались, а в настоящее время они используются лишь частично при очистке сточных вод в качестве коагулянта. Основная же масса (около 80%) выбрасывается в отвал. А ведь после несложной трехкратной водной промывки от солей натрия и фильтрации пульпы, можно получить высококачественную тонкодисперсную гидроокись алюминия размером частиц 5—6 мкм, содержащую следующие примеси: Si—0,01%, Fe—0,003%, Mg—0,01%, K(Na)—0,01%. Полученную гидроокись алюминия легко можно перевести в окись алюминия α -модификации путем прокаливания при 1250°C в течение 2-х часов. Термообработку $Al(OH)_3$ ведут в стандартной туннельной печи с газовым подогревом. Таким образом, после несложных технологических процессов промывки, фильтрации, сушки и прокаливания отходов получим весьма дефицитное и дорогостоящее сырье—тонкодисперсную окись алюминия α -модификации высокой степени чистоты в количестве около 900 т/год. Экономическая эффективность от реализации данного предложения очевидна и составит свыше миллиона рублей в год.

В заключение отметим, что внедрение в производство разработанных схем получения гидроокиси алюминия, алюмосиликата и окиси алюминия α -модификации высокой степени чистоты и дисперсности откроет новые перспективы в области комплексного использования отходов алюминиевого производства. Одновременно будет решаться также не менее важный вопрос—охрана окружающей среды от загрязнения.

В ы в о д ы

Приведены результаты физико-химических исследований по синтезу алюмосиликата из отходов производства—гидроокиси алюминия и природного сырья—диатомитовой глины методом термообработки при высоких температурах (1250°C) смеси исходных компонентов.

Полученный алюмосиликат высокой степени чистоты и дисперсности представлен синтетическим силлиманитом— Al_2SiO_5 , который с успехом применяется в качестве отбеливающего компонента в производстве фарфора и фаянса.

Проведены кристаллооптические и рентгенометрические исследования синтетического силлиманита. Сделана попытка дать объяснение механизму твердофазной реакции.

Показана возможность расширения сырьевой базы производства тонкостенной керамики путем использования высокожелезистых небело-

жгущихся глин, при обязательном присутствии в шихте синтетического силлиманита.

Приведены практические рекомендации по использованию отходов алюминиевого производства, представленные тонкодисперсной гидроокисью алюминия.

Институт геологических наук
АН Армянской ССР

Поступила 21. XI. 1981.

Л И Т Е Р А Т У Р А

2. Асланян К. Г., Елфимов И. И. Способ получения муллита Авт. свид. СССР, № 421667, 1971.
2. Асланян К. Г., Елфимов И. И. Шихта для изготовления муллита и способ его получения. Авт. свид. СССР, № 528288, 1975.
3. Бетехтин А. Г. Курс минералогии. Госгеолтехиздат, М., 1965.
4. Булавин И. А. Технология фарфорового и фаянсового производства. М., 1975.
5. Кирролл—Порчинский Ц. Материалы будущего. М., 1966.
6. Котов Н. В., Рюмин А. А. Способ получения алюмосиликатов Авт. свид. СССР, № 610792, 1970.
7. Кристаллический алюмосиликат. Патент Англия, № 1348527, 1971.
8. Курносов А. И. Материалы для полупроводниковых приборов. М., 1980.
9. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. Изд. «Металлургия», М., 1972.
10. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов, «Недра», 1965.
11. Синтез силиката алюминия. Патент США, № 3321271, 1967.
12. Способ изготовления кристаллического алюмосиликата Патент Японии, № 45—17901, 1970.
13. Фюртиг Х., Вольф Ф. Способ получения алюмосиликатов. Патент ГДР, № 347991, 1972.