

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 661.183.7+661.683

ИССЛЕДОВАНИЕ ПО ПОЛУЧЕНИЮ БЕЛОЙ САЖИ
ПЕРЕРАБОТКОЙ МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ

М. Г. МАНВЕЛЯН и С. Б. БАДАЛЯН

Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 22 XII 1967

Изучено получение белой сажи переработкой водного раствора метасиликата натрия. Осаждение силикагеля из раствора проводилось в пенном аппарате как карбонизацией метасиликата натрия углекислым газом, так и бикарбонатом натрия. Предварительное испытание в стандартной резиновой смеси показало несколько более слабую активность, по сравнению со стандартной белой сажой БС-50.

Испытание белой сажи, полученной карбонизацией метасиликата натрия бикарбонатом натрия, в стандартной резиновой смеси показало требуемую усиливающую способность.

Изучено также получение белой сажи из натрийсиликатных растворов с повышенными модулями кремнезема. Ее испытания со стандартной резиновой смесью как на каучуке СКБ-35, так и на каучуке СКМС-30 АРКМ-15 дали удовлетворительные результаты. Для получения из раствора метасиликата натрия требуемой кондиции белой сажи лучшими методами являются: а) бикарбонатный, б) прибавление в раствор SiO_2 .

Табл. 4, библиограф. ссылки 3.

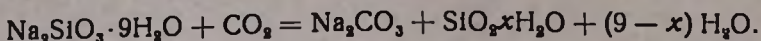
Применение кремнеземных наполнителей позволяет получить светлые или цветные резины.

Высокодисперсные белые сажи могут быть получены, в основном, тремя методами [1]: 1. измельчением или химической обработкой природных кремнесодержащих материалов; 2. осаждением высокодисперсной двуокиси кремния из раствора жидкого стекла; 3. парофазным разложением летучих соединений кремния (получение аэросила). Однако, получение аэросила и белой сажи из жидкого стекла требует больших капитальных и производственных затрат. При получении белой сажи переработкой жидкого стекла полностью теряется щелочь. По технологии комплексной переработки нефелиновых сиенитов методом Манвеляна — за счет щелочи кремнезема породы — образуются значительные количества девятиводного метасиликата натрия, из которого при необходимости без потери щелочи можно производить в требуемых количествах дешевую белую сажу.

В этой работе силикагель осаждался из раствора девятиводного метасиликата натрия карбонизацией углекислым газом и бикарбонатом натрия в пенном аппарате. В процессе карбонизации происходит в определенной степени хемосорбция двуокиси углерода: углекислый

газ растворяется в жидкой фазе, взаимодействует с раствором, образуя гидратированную кремнекислоту и углекислый натрий.

Процесс осаждения кремнекислоты происходит по реакции:



Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем и теоретический анализ процесса хемосорбции CO_2 [2] показывают, что карбонизацию силикатных растворов следует рассматривать как диффузионный процесс, скорость которого зависит от концентрации раствора хемосорбента, концентрации углекислого газа, его парциального давления и сопротивления газовой пленки.

Предполагается, что усиливающие свойства белой сажи находятся в прямой зависимости от дисперсности составляющих ее частиц, косвенным показателем которой является величина удельной поверхности и насыпного веса.

В наших опытах были приняты следующие условия осаждения силикагеля из неполно карбонизированного (77%) раствора метасиликата натрия: концентрация раствора 1,05—2,1 моль/л, CO_2 25, 35 и 50%, температура реакции 40, 50, 60, 70 и 80° со степенью карбонизации до 108% (полная карбонизация). Полученные при этих условиях суспензии силикагеля фильтровались, осадок после водной промывки обрабатывался 10%-ной серной кислотой для нейтрализации соды до $\text{pH}=3$ и промывался водой на фильтре до $\text{pH}=6,5$. Влажный силикагель сушился в лабораторной сушилке при 110° и измельчался до прохождения через сито 4900 отв/см². Насыпные веса всех образцов находились в пределах 0,18—0,30 г/см³, а удельная поверхность — выше 380 м²/г. Предварительное испытание их в резиновых смесях показало низкое усиливающее свойство. Из литературных данных [3] известно, что кремнезем с удельной поверхностью выше 0,2 г/см³ как усиливающий наполнитель не пригоден для производства резины.

Опыты показали, что усиливающие свойства полученной указанным путем белой сажи повышаются с уменьшением насыпного веса.

Процесс осаждения силикагеля из раствора метасиликата натрия углекислым газом протекает медленно, полученные частицы силикагеля сравнительно упорядочены. При удельном весе силикагеля 1,8—2,0 г/см³ его насыпной вес может при неупорядоченности частиц достичь 0,1 г/см³ и ниже. По всей вероятности, величина сродства белой сажи связана с неупорядоченностью ее частиц и с наличием напряженных зон на их поверхности. Для увеличения степени неупорядоченности частиц силикагеля необходимо ускорить его осаждение из раствора метасиликата натрия. Ускорение процесса осаждения силикагеля наблюдается при взаимодействии бикарбоната натрия с частично карбонизированным раствором метасиликата натрия. При этом осаждение силикагеля сводится к обменной реакции в растворе и коагуляции образовавшейся кремниевой кислоты.

Перемешивание растворов метасиликата и бикарбоната натрия при их непрерывной подаче производилось в пенном аппарате с подачей в аппарат горячего воздуха, насыщенного водяными парами и нагретого до 75° . Таким образом, перемешивание растворов и коагуляция силикагеля происходили в условиях турбулентного перемешивания воздухом в пенном аппарате.

Раствор метасиликата натрия имел состав (в моль/л): SiO_2 —2,14, Na_2O —2,14, CO_2 —1,65 и $\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0,77$.

Состав бикарбонатного раствора (в моль/л): Na_2O —0,6, CO_2 —1,2. В аппарат подавалось по 35 л/час·дм³ каждого раствора.

Полученная пульпа силикагеля в растворе соды обрабатывалась по способу, описанному выше, и получалась белая сажа с насыпным весом при 50° —0,13, при 60° —0,12 и при 80° —0,125 г/см³. Все три образца белой сажи испытывались как наполнитель для резиновых смесей во Всесоюзном научно-исследовательском институте резиновой промышленности. Испытывали также белую сажу, полученную карбонизацией раствора метасиликата натрия. Физико-механические свойства полученных вулканизатов сравнивались с вулканизатами со стандартной белой сажой БС-50.

По результатам испытаний показатели полученного с углекислым газом образца сажи очень низки, а все три образца белой сажи, полученной с помощью бикарбоната натрия, имеют предельную прочность на разрыв, близкую к стандарту (83 против 95 кг/см²).

Было исследовано влияние концентрации метасиликата натрия, и рН готового (после обработки кислотой и промывки водой) силикагеля на насыпной вес белой сажи. Условия и результаты опытов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Концентрация, моль/л		$\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	рН среды	Насыпной вес, г/см ³
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	NaHCO_3			
1,07	0,3	1,04	3,0	0,127
1,07	0,3	1,04	5,0	0,119
1,07	0,3	1,04	7,0	0,118
2,14	0,3	1,04	3,0	0,135
2,14	0,6	1,04	5,0	0,131
2,14	0,6	1,04	7,0	0,130
3,10	0,9	1,04	3,0	0,185
3,10	0,9	1,04	5,0	0,180
3,10	0,9	1,04	7,0	0,177

По полученным данным, насыпной вес белой сажи повышается при рН ниже 5 и изменяется (повышается или понижается) вместе с концентрацией метасиликата натрия. Последнее могло быть вызвано.

увеличением концентрации в суспензии либо кремнезема, либо щелочи. Для выяснения этого вопроса были проведены опыты по получению белой сажи из щелочно-силикатных растворов с повышенным модулем кремнезема ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$); при этом повышалась скорость осаждения силикагеля, так как при нейтрализации одной молекулы освобождается больше одной молекулы кремнезема.

Натрийсиликатные растворы с повышенным модулем кремнезема готовились добавлением к раствору метасиликата натрия (концентрация 2,02 моль/л) силикагелей, полученных карбонизацией раствора метасиликата натрия и промытых водой в различной степени. Растворение силикагелей, содержащих различные количества соды, велось при 70° и непрерывном перемешивании механической мешалкой. Результаты опытов показаны в таблице 2. Приведенные составы растворов с высокими кремнеземистыми модулями нельзя считать равновесными, соответствующими максимальной растворимости кремнезема в данных условиях. Применяемый раствор метасиликата натрия имел следующий состав (в моль/л): SiO_2 — 1,87, Na_2O — 2,02, CO_2 — 0,34. Полученные растворы отличаются от жидкого стекла повышенным содержанием соды. Тем не менее, они очень вязки и обладают клеящей способностью.

Таблица 2

Состав силикагеля, %			Состав полученных растворов, моль/л			
SiO_2	Na_2CO_3	влажность	SiO_2	Na_2O	CO_2	силикатный модуль
38,8	2,86	58,5	4,76	1,20	0,6	3,95
33,9	4,41	61,9	4,20	1,44	0,72	2,91
32,9	4,27	57,2	4,50	1,60	0,84	2,81
32,5	9,76	58,3	4,75	1,78	1,00	2,65

Из различных по составу растворов с высокими кремнеземистыми модулями нами была получена белая сажа. Полученные суспензии силикагеля обрабатывались вышеуказанным методом. Влажный силикагель сушился при температуре 110° и измельчался на лабораторном дезинтеграторе при оборотах диска 6000 об./мин.

Результаты испытаний (табл. 3) показывают, что повышение концентрации кремнезема при одном и том же кремнеземистом модуле приводит к увеличению насыпного веса белой сажи; повышение кремнеземистого модуля при одной и той же концентрации приводит к понижению насыпного веса.

При применении бикарбоната натрия в силикатном растворе происходит выделение кремниевой кислоты. Предполагается, что процесс выделения силикагеля коагуляцией длительный. Качество полученной белой сажи должно зависеть от температуры и времени коагуляции, степени карбонизации, температуры сушки. При темпера-

туре выше 65° и перемешивании бикарбонат разлагается с выделением углекислого газа, но коагуляцию можно вести и при более высоких температурах. Исследовано влияние времени и температуры коагуляции на насыпной вес белой сажи. Реакция между бикарбонатом и силикатом была осуществлена при температуре 63+2°. После завершения реакции температуру смеси повысили без потери CO₂. Температура коагуляции была равна 60, 70 и 80°, продолжительность — 10, 20, 40 и 80 минут.

Таблица 3

№ пробы	Силикатный раствор					Бикарбонатный раствор			Т. реакции, °С	Степень карбонизации, %	рН после обработки	рН после промывки водой	Т. сушки, °С	Насыпной вес, г/см ³
	SiO ₂ , моль/л	Na ₂ O, моль/л	CO ₂ , моль/л	модуль	расход, л/час	Na ₂ O, моль/л	CO ₂ , моль/л	расход, л/час						
13/1	2	0,5	0,25	4	10	0,35	0,7	10	65	103	3	6,5	120	0,095
13/2	4	1,0	0,5	4	10	0,6	1,2	10	65	103	3	6,5	120	0,10
13/3	2	0,58	0,27	3,43	10	0,35	0,7	10	65	103	3	6,5	120	0,097
13/4	4	1,16	0,54	3,43	10	0,7	1,4	10	65	103	3	6,5	120	0,111
13/5	2	0,63	0,32	3,18	10	0,35	0,7	10	65	103	3	6,5	120	0,101
13/6	4	1,26	0,64	3,18	10	0,7	1,4	10	65	103	3	6,5	120	0,118
13/8	2	0,7	0,35	2,86	10	0,46	0,92	10	65	103	3	6,5	120	0,136
13/8	2	0,62	0,3	3,22	10	0,35	0,7	10	65	103	3	6,5	120	0,100

Таблица 4

Влияние времени и температуры коагуляции на качество белой сажи

№ пробы	Силикатный раствор					Бикарбонатный раствор			Т. реакции, °С	Т. коагуляции, °С	Время коагуляции, мин.	рН обраб. серн. кислотой	рН после промывки водой	Т. сушки, °С	Насыпной вес, г/см ³
	SiO ₂ , моль/л	Na ₂ O, моль/л	CO ₂ , моль/л	модуль	расход, л/час	Na ₂ O, моль/л	CO ₂ , моль/л	расход, л/час							
18/1	2	0,6	0,28	3,33	8	0,4	0,8	8,3	63	60	10	3	6	120	0,098
18/2	2	0,6	0,28	3,33	8	0,4	0,8	8,3	63	60	20	3	6	120	0,106
18/3	2	0,6	0,28	3,33	8	0,4	0,8	8,3	63	60	40	3	6	120	0,103
18/4	2	0,6	0,28	3,33	8	0,4	0,6	8,3	63	60	80	3	6	120	0,111
18/5	2	0,6	0,28	3,33	8	0,4	0,8	8,3	63	70	10	3	6	120	0,09
18/6	2	0,6	0,28	3,33	8	0,4	0,8	8,3	63	70	20	3	6	120	0,101
18/7	2	0,6	0,28	3,33	8	0,4	0,8	8,3	63	70	40	3	6	120	0,109
18/8	2	0,6	0,28	3,33	8	0,4	0,8	8,3	63	70	80	3	6	120	0,113
18/9	2	0,6	0,28	3,33	8	0,4	0,8	8,3	63	80	10	3	6	120	0,09
18/10	2	0,6	0,28	3,33	8	0,4	0,8	8,3	63	80	20	3	6	120	0,09
18/11	2	0,6	0,28	3,33	8	0,4	0,8	8,3	63	80	40	3	6	120	0,095
18/12	2	0,6	0,28	3,33	8	0,4	0,8	8,3	63	80	80	3	6	120	0,100

Результаты испытаний (табл. 4) показывают, что повышение температуры коагуляции до 80° приводит к уменьшению насыпного веса белой сажи, а при одной и той же температуре повышение времени коагуляции приводит к повышению насыпного веса. Проба 13/9 была передана на испытание во Всесоюзный научно-исследовательский институт резиновой промышленности. Опытный образец белой сажи испытывали в стандартных смесях на каучуке СКБ-35 (согласно ТУ № 1672А-53-р), СКМС-30 АРКМ-15.

Необходимо отметить, что различие в структурах белой сажи различных марок требует для достижения максимального эффекта специфичной шихты для резиновой смеси и режима вулканизации. Смеси готовились из расчета 300 г каучука на лабораторных вальцах размером 160×320 . Вулканизацию проводили на гидравлическом прессе при температуре $132 \pm 1^\circ$. Крашение и физико-механические испытания проводились несколько раз. Результаты испытаний показали удовлетворительные технологические свойства как на СКБ-35, так и на СКМС-30 АРКМ-15. Вулканизаты из смесей на СКМС-30 АРКМ-15, наполненных опытной белой сажой, по комплексу свойств несколько лучше, чем аналогичные вулканизаты с серийной сажой ВС-50.

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻՆԻԿԱՏԻՑ ՍՊԻՏԱԿ ՄՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄ

Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ և Ս. Բ. ԲԱԴԱԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հետազոտված է նատրիումի մետասիլիկատի լուծույթից սպիտակ մրի ստացումը: Սիլիկադեղի նստեցումը կատարված է փրփրացման ապարատում, ածխաթթվական գազի և նատրիումի բիկարբոնատի միջոցով: Ածխաթթվական գազով նստեցված սիլիկադեղից ստացված մրի նախնական փորձարկումը ստանդարտ խառնուրդում ավելի թույլ ակտիվություն է ցույց տվել, քան ստանդարտ ВС-50 մականիշի սպիտակ մուրը: Նատրիումի բիկարբոնատով նստեցված սիլիկադեղից ստացված մրի փորձարկումը ստանդարտ ռետինային խառնուրդում ցույց է տվել ակտիվացնող հատկություն:

Նատրիումի մետասիլիկատից և նատրիումի մետասիլիկատի լուծույթի կարբոնիդացիայով ստացված ու տարբեր աստիճանի լվացված սիլիկադեղից պատրաստվել է բարձր սիլիկատային մոդուլով հիմքասիլիկատային լուծույթ:

Մշակվել է բարձր ակտիվության սպիտակ մրի ստացման եղանակ՝ նատրիումի մետասիլիկատի լուծույթի և նատրիումի բիկարբոնատի լուծույթի փոխադրման միջոցով նշված տարբեր պայմաններում: Այդ մուրը փորձարկվել է ստանդարտ ռետինային խառնուրդում և ցույց է տվել բավարար տեխնոլոգիական և ֆիզիկա-մեխանիկական հատկություններ ինչպես СКБ-35, այնպես էլ СКМС-30 АРКМ-15 մականիշի կաուչուկների հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Труды НИИОхим, 15 (1963).
2. А. Белопольский, ЖТР, 19, 10 (1946); М. Е. Позин, ЖПХ, 19, 10 (1946); А. И. Же-новатый, Труды ВАМИ, вып., 40 (1957); В. М. Рамм, Абсорбционные про-цессы в химической технике, Госиздат, 1951; Э. Н. Турахин, ЖПХ, 23, 3 (1950).
3. Р. К. Айлер, Коллоидная химия кремнезема и силикатов, 1959 г.