

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 678.046 : 666.192 + 661.183.124

ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМИСТОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА
 ОСНОВЕ НЕФЕЛИНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Г. А. АРУТЮНЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 VII 1980

Установлены оптимальные условия разложения осадка, полученного соевым выщелачиванием нефелинового концентрата 92—94% серной кислотой. При этом обеспечивается 93,8% извлечение Al_2O_3 с получением кремнеземистого остатка. Из него получен наполнитель и адсорбент.

Кремнеземистый остаток обрабатывался гидроокисью кальция, что исключает необходимость удаления иона SO_4^{2-} многократной промывкой, позволяет интенсифицировать процесс фильтрации и получить порошок, пригодный как наполнитель и адсорбент.

Установлены оптимальные условия получения наполнителя: соотношение CaO/SO_4^{2-} 0,7, температура $70 \pm 5^\circ$; продолжительность нейтрализации 10 мин.

Определены физико-химические характеристики наполнителя: степень белизны 80%, удельный вес 1959 $кг/м^3$, насыпной вес 420 $г/л$, удельная поверхность 400 ± 20 $м^2/г$, объем пор 0,45 $см^3/г$, средний диаметр пор 50 Å .

Рис. 2, табл. 2, библиографических ссылок 10.

В последние годы расширяется область применения активных наполнителей минерального происхождения. Наибольшее распространение получили кремнеземистые наполнители. Производство их основано в основном на взаимодействии синтетического жидкого стекла с минеральными или органическими кислотами [1, 2].

Предложены также способы проведения взаимодействия щелочного силиката с легко гидролизующимися солями $FeCl_3$, $CuCl_2$, $NiCl_2$ с последующей фильтрацией и промывкой осадка [3, 4], а также гидролиз четыреххлористого кремния [5].

Попытка получить однородный наполнитель из природного сырья не дала положительных результатов, т. к. продукт разложения, наряду с тонкодисперсным силикагелем, содержал также тяжелую фракцию, характерную для этих пород.

Целью данной работы являлось получение из нефелинового концентрата тонкодисперсного порошка, пригодного в качестве наполни-

теля для резиновой смеси, пластмасс, а также как фильтрующий и адсорбирующий материал.

Экспериментальная часть

В качестве исходного вещества использован нефелиновый концентрат Кольского полуострова следующего состава (%): SiO_2 —44,70; Al_2O_3 —29,60; Fe_2O_3 —3,26; Na_2O —12,25; K_2O —5,41; CaO —2,10; ппп—1,11; прочее—1,35.

Опыты проводились в реакторе, снабженном лопастной мешалкой (скорость вращения 100—120 об/мин), при $70 \pm 5^\circ$ и продолжительности перемешивания 10 мин.

С целью удаления тяжелой фракции нефелиновый концентрат подвергли химическому обогащению обработкой раствором сульфата алюминия, что дало возможность получить осадок, легко разделяющийся на легкую и тяжелую фракции.

Химический анализ легкой фракции (%): SiO_2 —30,60; Al_2O_3 —35,70; Fe_2O_3 —1,53; $\sum \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$ —0,30; SO_4^{2-} —14,90; ппп—22,60.

Легкая фракция (влажность 40—41%), практически не содержащая окислов щелочных металлов, являлась сырьем для получения сульфата алюминия и кремнеземистого остатка. Ее обработали концентрированной (92—94%) серной кислотой (95% от стех. из расчета перевода всех окислов, реагирующих с кислотой, в сульфаты) с целью получения раствора сульфата алюминия ($\sim 90 \pm 5$ г/л по Al_2O_3) и нерастворимого (кремнеземистого) остатка. Остаток промывали репульпацией при Ж:Т = 2:1, температуре 70—80° и продолжительности обработки 10 мин. Фильтрат возвращали в цикл для обработки нефелинового концентрата.

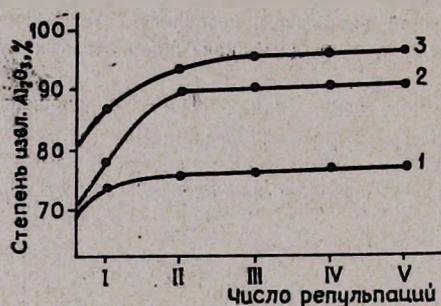


Рис. 1. Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от числа репульпаций и количества серной кислоты: 1—80, 2—90, 3—95% от стех.

Как видно из рис. 1, степень извлечения Al_2O_3 при количестве кислоты 95, 90 и 80% от стех. после двух репульпаций практически не изменялась и составляла 93,8, 90 и 75%, соответственно.

Скорость фильтрации пульпы $\sim 0,3$ — $0,4$ м³/м². час (по фильтрату).

Химический состав влажного кремнеземистого остатка после двух репульпаций и сушки представлен в табл. 1.

Исследования показали, что глубокая отмывка кремнеземистого остатка от иона SO_4^{2-} невозможна из-за хемосорбции последнего на алюмосиликаты с образованием соединений типа $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$.

Опыты по использованию кремнеземистого остатка в качестве наполнителя в резиновых смесях не дали положительных результатов из-за наличия иона SO_4^{2-} . Поэтому необходимо было разложить эти соединения и перевести SO_4^{2-} -ион в нерастворимую соль—сульфат кальция. Для этого кремнеземистый остаток обрабатывали суспензией гидроокиси или гидрометасиликата кальция при различных соотношениях. рН водной вытяжки кремнеземистого остатка до и после обработки гидроокисью кальция равен 1—1,5 и 5—5,5, соответственно.

Таблица 1

Химический состав кремнеземистого остатка, %

Состояние	SiO_2	Al_2O_3	SO_4^{2-}	Влага	ппп	Прочее
Влажный	23,60	3,20	8,60	63,80	—	0,50
После двух репульпаций и сушки	71,50	8,50	19,50	—	2,85	—

Кремнеземистый остаток с влажностью 63,80% перемешивали с суспензией гидроокиси кальция (~ 60 г/л CaO) при соотношении $\text{CaO}/\text{SO}_4^{2-}$ —0,4—1,0 и Ж : Т = 4—5 : 1 при $\sim 70^\circ$ в течение 10 мин.

Влажный осадок (вл. 55—60%) сушили при 170—180°.

Нейтрализация кремнеземистого остатка гидроокисью кальция позволила исключить промывку, резко интенсифицировать процесс фильтрации и получить кремнеземсодержащий порошок с большой удельной поверхностью (400 ± 20 м²/г).

Исследования показали, что лимитирующим фактором интенсификации процесса являлась скорость фильтрации, изменяющаяся в зависимости от соотношения $\text{CaO}/\text{SO}_4^{2-}$, определяемая по [8].

На скорость фильтрации положительно влияет увеличение соотношения $\text{CaO}/\text{SO}_4^{2-}$ (табл. 2). При соотношении $\text{CaO}/\text{SO}_4^{2-}$, равном 0,7, получен порошок с удельной поверхностью ~ 400 м²/г. Дальнейшее увеличение соотношения $\text{CaO}/\text{SO}_4^{2-}$ практически не повышает скорость фильтрации.

Синтезированный порошок подвергли химическому, кристаллооптическому и рентгенографическому анализам. Определили удельный вес, степень белизны, объем и диаметр пор, удельную поверхность.

Кристаллооптический анализ порошка проводился иммерсионным методом с помощью поляризационного микроскопа МИН-8. Микроскопические исследования образца показали, что синтезированный поро-

Таблица 2

Влияние соотношения $\text{CaO}/\text{SO}_4^{2-}$ на скорость фильтрации

Соотношение $\text{CaO}/\text{SO}_4^{2-}$	Скорость фильтрации, м ³ /м ² ·час (по фильтрату)
Без добавки	0,3
0,4	1,0
0,7	2,1
1,0	2,2

шок представлен двумя фазами. Первая фаза—игольчатые, призматические кристаллы с явным лучепреломлением. Кристаллы бесцветные, прозрачные, размером от 2×25 до 30×40 мкм. Средний показатель преломления $n = 1,520 \pm 0,003$. Эта фаза составляет $\sim 20\%$ общей массы. Вторая фаза состоит из прозрачных бесцветных частиц размером от 5—7 до 30—40 мкм, образующих иногда агрегаты размером 70—80 мкм, составляет 70—80% общей массы.

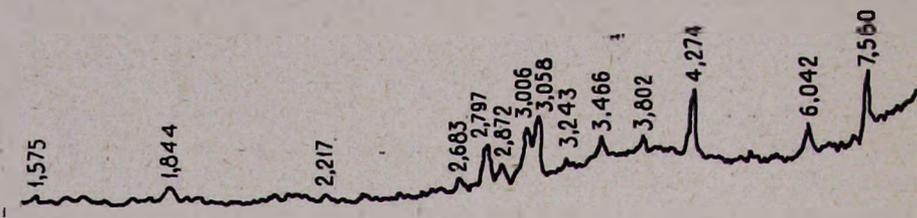


Рис. 2. Рентгенограмма синтезированного порошка.

На рис. 2 представлена рентгенограмма порошка, высушенного при $100-105^\circ$. На ней видны линии с межплоскостными расстояниями (d/n): 7,560; 6,042; 4,274; 3,058; 3,006; 2,872; 2,797; 1,844, соответствующие двуводному гипсу, и несколько слабовыраженных линий с (d/n)—3,802; 3,243; 2,683; 2,217 и т. д., соответствующих полуводному гипсу. Кристаллооптический и рентгенографический анализы показали образование сульфата кальция.

Полученный порошок представляет собой аморфный кремнезем, содержащий 22—23% CaSO_4 . Он белого цвета (степень белизны в сравнении с баритовой пластинкой—80%, удельный вес 1959 кг/м^3 , насыпной вес 420 г/л , удельная поверхность $400 \pm 20 \text{ м}^2/\text{г}$ (по БЭТ, из изотерм адсорбции азота [6]), объем пор $0,45 \text{ см}^3/\text{г}$, средний диаметр пор 50 Å (объем пор определялся «эксикаторным» методом).

Химический состав порошка следующий (%): SiO_2 —58—59; Fe_2O_3 —1—1,1; Al_2O_3 —6,9—7; CaO —9,7,—9.8; SO_4^{2-} —15—16; пип (1000°)—11—12.

При испытании синтезированного порошка в промышленном масштабе в качестве усиливающего наполнителя в резине взамен белой сажи, а также фильтрующего и адсорбирующего порошка для очистки отработанных растворителей получены положительные результаты. По физико-химическим свойствам продукт не уступает известным зарубежным порошкам, таким как «Специал-2» (УССР) [9, 10].

ՍԻՆԿԱԶՈՂԱՅԻՆ ԼՅԱՆՅՈՒԹԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ ՆԵՖԵԼԻՆԱՅԻՆ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՏԻՑ

Գ. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ Լ. Գ. Հ. ԳՐԿՈՐՅԱՆ

Հաստատված են նեֆելինային կոնցենտրատի աղային ջրամշակումից ստացված նստվածքի ժամբարկիթվային քայքայման պայմանները:

նստվածքի ստեխիոմետրիկ բանակի 95%-ին համարժեք վերցված է 92—94% H_2SO_4 , որն ապահովում է Al_2O_3 93,8%-ի կորիզում կրկնակի լվացումից հետո և սիլիկահողային մնացորդի ստացումը:

Ստացված սիլիկահողային մնացորդից սինթեզված է լցանյութ և ադսորբենտ: Բաղմակի լվացմամբ SO_4^{2-} -իոնի հեռացման պրոցեսը բացառելու նպատակով նստվածքը մշակված է կալցիումի հիդրօքսիդով, որն ապահովում է նույնպես ֆիլտրացման անհրաժեշտ արագությունը:

Հաստատված են շեղորացման պրոցեսի օպտիմալ պայմանները՝ $CaO/SO_4^{2-} - 0,7$, ջերմաստիճանը՝ $70 \pm 5^\circ$, շեղորացման տեղումնը 10 րոպե: Որոշված են ստացված ադսորբենտի ֆիզիկո-քիմիական հատկությունները՝ սպիտակություն աստիճանը—75—80%, տես. կշիռը—1959 կգ/մ³, ծավալային կշիռը—420 գ/լ, տես. մակերեսը— 400 ± 20 մ²/գ; ծակոտկիների ծավալը—0,45 սմ³/գ, ծակոտկիների միջին արմատի շառվիտը—50 Å:

PREPARATION OF SILICA FILLERS FROM NAPHELIN CONCENTRATE

G. A. ARUTYUNIAN and G. O. GRIGORIAN

The optimal conditions of sulphuric acid decomposition of the precipitate obtained by water-salt treatment of naphelline concentrate have been established. The acid (92—94% H_2SO_4) was taken in such a proportion as to correspond to 95% of the stoichiometric amount of the precipitate. This has been found to provide an extraction of 93.8% of Al_2O_3 after a double washing and the formation of the silica precipitate. Adsorbent-fillers have been synthesised on the basis of this silica precipitate. In order to avoid the multiple washing process to remove SO_4^{2-} ions and to provide a good filtration speed the silica precipitate has been treated with $Ca(OH)_2$. The optimal parameters of neutralization ($CaO/SO_4^{2-} - 0.7$), temperature ($70 \pm 5^\circ C$) and duration of neutralization (10 min.) have been determined. The physico-chemical properties of the obtained adsorbent have been investigated, i. e. whiteness (75—80%), specific gravity (1959 kg/m³), volume weight (420 g/l), specific surface (400 ± 20 m²/g), volume of pores 0.45 cm³/g, and diameter of pores 50 Å.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Н. Золотарева, Т. Н. Лихолой, Т. А. Сосненко, Производство и потребление кремнеземистых наполнителей за рубежом, № 652/75 деп., НИОХИМ, Харьков, 1975, стр. 10.
2. И. Е. Неймарк, Усп. хим., 25, 748 (1956).
3. H. Holms, J. Andersen, Ind. Eng. Chem., 17, 280 (1934).
4. М. О. Хармардарьян, В. К. Марков, ЖФХ, 5, 165 (1934).
5. Пат. Франции, № 2107652, СО1 В 33/00, 1972.
6. Э. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, ИЛ, М., 1948.

7. Курс физической химии, под ред. С. Я. Герасимова, Госхимиздат, М., 1963, стр. 514.
8. В. А. Жужиков, «Хим. промышл.», № 9, 19 (1948).
9. Г. О. Григорян, Г. А. Арутюнян, А. Г. Акопян, Г. Н. Карамян, Промышленность Армении, 11, 56 (1977).
10. Г. О. Григорян, Г. А. Арутюнян, Ж. А. Азнаурян, С. Е. Григорян, Промышленность Армении, 2, 62 (1978).