

Таким образом, приведенные результаты опытов свидетельствуют о том, что при 573 К в присутствии активированного угля осуществляется механизм процесса хлорирования, в котором под влиянием угля образуются активные хлорирующие частицы из молекул CCl_4 . Как свидетельствует анализ, эти частицы принимают активное участие в процессе извлечения из MoO_3 двух элементов — молибдена и кислорода в виде двух летучих веществ — MoO_2Cl_2 и SOCl_2 .

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. с. 706100 (СССР). Реакционный сосуд для исследования кинетики гетерогенных реакций / М. Ф. Капунников. — Оpubл. в Б. И., 1979, № 48. — [2] Коршак В. В., Стрепигеев Ю. А., Верлатова Л. Ф. — ЖОХ, 1947, т. 17, № 9, с. 1626—1631. — [3] Гайсинович М. С., Кетов А. Н. — Изв. вузов, Химия и хим. технол., 1969, т. 12, № 2, с. 140—143. — [4] Мамедалиев Ю. Г., Гусейнов М. М., Магеррамова З. Ю. — ДАН АзССР, 1960, т. 16, № 6, с. 541—549. — [5] Волькенштейн Ф. Ф. — Электронная теория катализа на полупроводниках. М.: ГИФМЛ, 1960. 188 с. — [6] Кетов А. Н. Исследование особенностей и некоторых вопросов механизма хлорирования окислов металлов углеродосодержащими хлорагентами: Автореф. докт. дис. Минск, 1969.

Физико-технический институт
УНЦ АН СССР

Поступила в Редакцию
13 мая 1985 г.

УДК 661.183.6

ЖПХ, № 5, 1987 г.

О ПРОЦЕССЕ И ПРОДУКТАХ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ КРЕМНЕГЕЛЯ РАСТВОРОМ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Н. И. Воробьев, А. Н. Мурашкевич, В. В. Печковский, С. И. Сечко,
С. С. Березуцкий, Н. А. Ивович

Переработка кремнефтористоводородной кислоты на фтористые соли сопровождается образованием полидисперсного диоксида кремния (1—90 мкм) переменного химического состава, так называемого кремнегеля. Основными сопутствующими компонентами кремнегеля — отхода производства фторида алюминия являются: AlF_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_2SiF_6 . Содержание влаги и фторида алюминия зависит в большей мере от работы фильтровального оборудования и находится в пределах 55—80 и 2—7 % соответственно. Наличие $\text{Al}(\text{OH})_3$ и H_2SiF_6 обусловлено нестрогой дозировкой исходных реагентов и несоблюдением норм технологического режима.

Перспективным направлением утилизации кремнегеля является термохимическая обработка его раствором гидроксида натрия с последующей кристаллизацией метасиликата натрия [1]. Известно [2, 3] поведение диоксида кремния в щелочных растворах, однако отсутствуют систематические данные о влиянии алюминий- и фторсодержащих примесей на кинетику и механизм данного процесса.

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия кремнегеля с растворами гидроксида натрия, а также изучению свойств образующихся продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными реагентами являлись кремнегель — отход производства фторида алюминия и гидроксид натрия реактивной квалификации, технический, 40—45 %-ные растворы. Термохимическую обработку кремнегеля проводили при 90—105° в течение 80—240 мин. Продолжительность эксперимента определялась условиями достижения равновесия в си-

стеме и технологическими соображениями. Соотношение исходных компонентов по Na_2O и SiO_2 обусловлено данной величиной в силикатах натрия, используемых широко в промышленности, а также необходимостью получения растворов, оптимальных для последующей кристаллизации метасиликата натрия. Идентификацию состава растворов и донных фаз осуществляли химически, рентгенографически. Поведение твердой фазы при нагревании изучали с помощью дериватографа системы «Паулик» при скорости нагрева 5 град/мин, эталоном являлся Al_2O_3 . Комплексообразующие свойства (КОС) алюмосиликата натрия, предварительно отмытого от соединений фтора, определяли согласно [4], дисперсионный состав — на гранулометре «Coulter—Counter» модели ТА (0.4—800 мкм), адсорбционные свойства — гравиметрически [5].

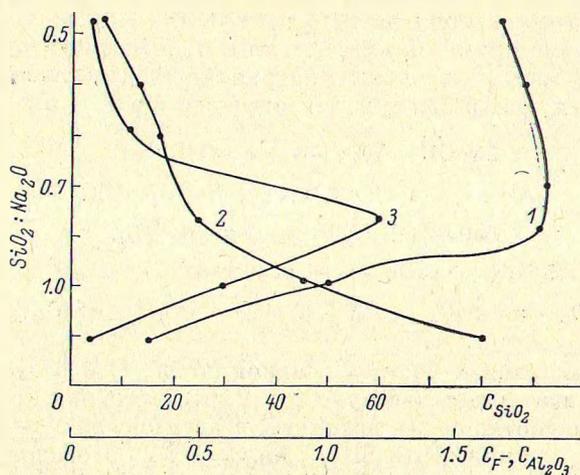


Рис. 1. Влияние мольного соотношения исходных реагентов $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ в смеси на содержание в растворе C (%) диоксида кремния (1), фторид-иона (2) и оксида алюминия (3).

Как видно из рис. 1, при соотношении $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ в исходной смеси $\geq 1 : 0.8$ степень перехода кремнезема в раствор невелика и составляет 15 % при 4-часовой обработке. Следовательно, получить в данном случае раствор силиката натрия, соответствующий жидкому стеклу, не представляется возможным без автоклавной обработки и предварительной отмывки кремнегеля от соединений алюминия, что в свою очередь сопровождалось бы образованием большого количества кислых стоков. Увеличение соотношения $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ до $1 : 1.12$ — 1.26 позволяет достигнуть 93—95 %-ной степени растворения кремнезема. При более высоком из-

ТАБЛИЦА 1

Компонентный состав алюмосиликата натрия, полученного при различных соотношениях исходных реагентов

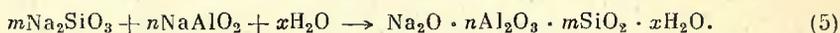
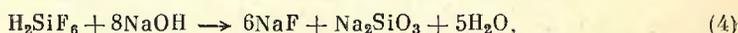
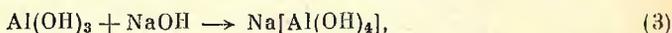
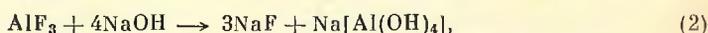
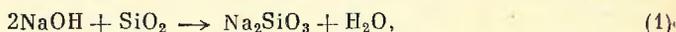
Мольное соотношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O}$ в исходной смеси	Состав алюмосиликата натрия (%)				
	SiO_2	Na_2O	Al_2O_3	H_2O	F^-
1 : 1.23 : 0.05 : 25 *	16.40	48.35	5.91	2.91	26.43
1 : 2.2 : 0.05 : 26 *	17.48	38.40	10.35	26.22	7.55
1 : 1.6 : 0.05 : 25	44.40	12.30	25.4	17.4	0.50
1 : 2.2 : 0.05 : 26	39.40	14.40	27.2	18.81	0.19
1 : 2.2 : 0.05 : 25	47.05	16.65	26.6	9.46	0.24
1 : 2.8 : 0.04 : 30	43.90	12.90	23.6	19.39	0.21

* Приведен состав неотмытой донной фазы.

бытке щелочи происходит уменьшение степени перехода SiO_2 в раствор на 5—10 % по сравнению с максимальной величиной.

Остаточная концентрация фторид-ионов в образующихся растворах силиката натрия определяется условиями термохимической обработки кремнегеля (температура, продолжительность опыта) и главным образом соотношением исходных реагентов $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$. При соотношении $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 1.12$ — 1.26 (рис. 1) содержание фторид-иона составляет 0.5—0.9 %, причем введение ряда высаливающих добавок (H_2SiF_6 , NaF , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NH_4F) не позволяет существенно снизить эту величину. Увеличение соотношения исходных реагентов $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ до $1 : 2.06$ позволяет получить раствор с остаточным содержанием фторид-иона до 0.14—0.16 %. Содержание алюминия в растворе максимально при соотношении $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 1.12$ — 1.26 и снижается до 0.07—0.05 % при возрастании количества гидроксида натрия до $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 2.06$.

Такое поведение примесей кремнегеля в процессе его термохимической обработки раствором гидроксида натрия можно объяснить, принимая во внимание следующий механизм взаимодействия:



Аналитические данные состава осадков (табл. 1) и результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что основной кристаллической фазой осадка при соотношении исходных реагентов, равном $1 : 1.12$ — 1.26 , является фторид натрия. При $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 2.06$ осадок представляет собой смесь кристаллического алюмосиликата натрия цеолитной структуры и NaF . Следовательно, наряду с растворением кремнезема [реакция (1)] происходит взаимодействие сопутствующих компонентов кремнегеля с гидроксидом натрия, причем при $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 1.12$ — 1.26 преимущественно протекают реакции (1)—(4). Поэтому в растворе наблюдается максимальная концентрация Al_2O_3 . При большом избытке гидроксида натрия наиболее полно протекает реакция (5) и вследствие зна-

ТАБЛИЦА 2

Условия и результаты исследования кристаллизации алюмосиликата натрия при обработке кремнегеля

№ образца	Условия кристаллизации		Результаты			
	мольное соотношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O}$ в исходной смеси	время (ч)	влажность отмытого продукта (%)	содержание фторид-иона в сухом продукте (%)	КОС влажного продукта CaO (мг/г)	температура (°C) отмывания осадка
1	1 : 2.2 : 0.05 : 26	11	49.9	0.37	95.0	80—90
2	1 : 2.2 : 0.05 : 26	6	59.5	0.24	111.0	80—90
3	1 : 2.2 : 0.05 : 26	6	54.4	0.85	304.0	20—25
4	1 : 2.8 : 0.01 : 30	6	60.2	0.14	150.0	80—90
5	1 : 1.6 : 0.05 : 25	4	58.3	0.25	260.0	20—25
6	1 : 2.2 : 0.05 : 26	3.5	63.7	0.10	180.0	80—90
7	1 : 2.2 : 0.05 : 26	2.5	51.8	0.10	180.0	80—90
8	1 : 2.2 : 0.05 : 26	2	59.3	0.86	164.0	80—90
9	1 : 2.2 : 0.05 : 26	2	48.5	0.55	250.0	20—25
10	1 : 2.2 : 0.05 : 26	1	49.0	0.24	205.0	20—25
11	1 : 2.2 : 0.05 : 26	2	48.3	—	98.0	20—25
12	1 : 2.2 : 0.05 : 26	6	38.0	—	133.0	20—25
13	1 : 2.2 : 0.05 : 50	2	53.0	—	306.0	20—25
14	1 : 2.2 : 0.05 : 25	2	52.0	0.24	138.0	20—25

чительного уменьшения растворимости NaF в присутствии NaOH [6] уменьшается в растворе концентрация фторид-иона. Реакция (2), проведенная с использованием реактивных и промышленных реагентов, еще раз подтвердила вышеописанный механизм протекания процесса. Вследствие образования и выпадения в осадок алюмосиликата натрия происходит уменьшение степени растворения кремнезема при соотношении $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 2.06$. Согласно данным работы [7], образование алюмосиликатов натрия возможно только в сильно щелочных средах.

Как свидетельствуют результаты химического анализа (табл. 1), мольный состав алюмосиликата натрия, отмытого от NaF , соответствует: $\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-1.3) \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2.9-3.5) \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. По данным рентгенофазового анализа при мольном соотношении исходных компонентов $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2.2-2.8 : 0.01-0.05 : 25-30$ образуется алюмосиликат натрия типа гидросодалита, идентичный ранее описанному [8], состав которого представлен как $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.1\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. При меньшем избытке гидроксида натрия, т. е. при $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1.6 : 0.05 : 25$, образуется цеолит типа NaA , идентичный описанному в работе [4], где мольный состав алюмосиликата соответствует $1.12\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.8\text{SiO}_2 \cdot 23\text{H}_2\text{O}$. Более высокое содержание кремнезема в получен-

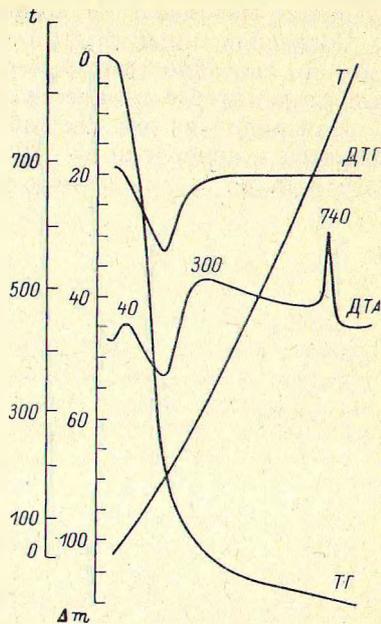


Рис. 2. Дериwатoграмма алюмосиликата натрия.

t — температура ($^{\circ}\text{C}$), Δm — изменение массы (мг).

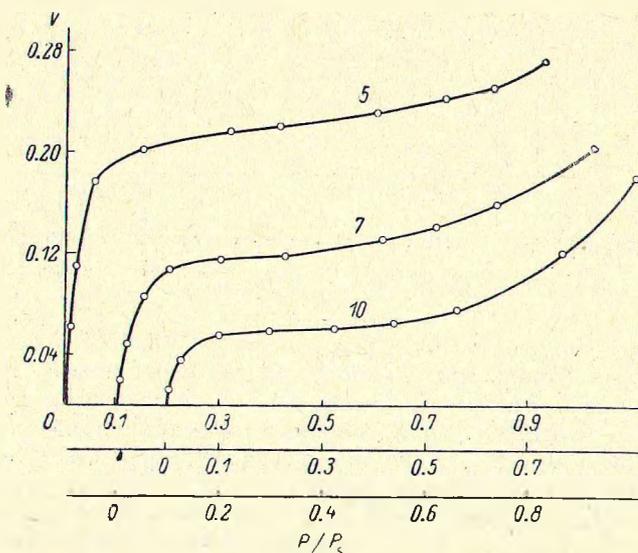


Рис. 3. Изотермы сорбции воды алюмосиликатом натрия.

V — объем поглощенной воды ($\text{см}^3/\text{г}$), P/P_s — относительное давление водяного пара. Температура ($^{\circ}\text{C}$) съемки — 22, прокаливании — 160. 5, 7, 10 — номера образцов в табл. 2.

ном нами цеолите обусловлено либо кристаллизацией обогащенной SiO_2 формы цеолита [7], либо присутствием 10—15 % кремнезема в аморфном виде, что также возможно, поскольку продолжительность кристаллизации

цеолита невелика. Согласно Бреку [7], обогащенная SiO_2 форма цеолита мало устойчива и легко превращается в гидросодалит. Аналогичное превращение наблюдали в композициях, обогащенных ионами натрия.

Согласно данным [4], для алюмосиликатов натрия типа NaA характерна высокая способность к катионному обмену с Mg^{2+} и Ca^{2+} , т. е. они представляют интерес в качестве компонентов моющих средств [9].

Как видно из данных табл. 2, КОС отмытого влажного продукта колеблется в интервале 95—306 мг $\text{CaO}/1$ г активного вещества, т. е. твердого остатка алюмосиликата, прокаленного при 800° . Следует отметить,

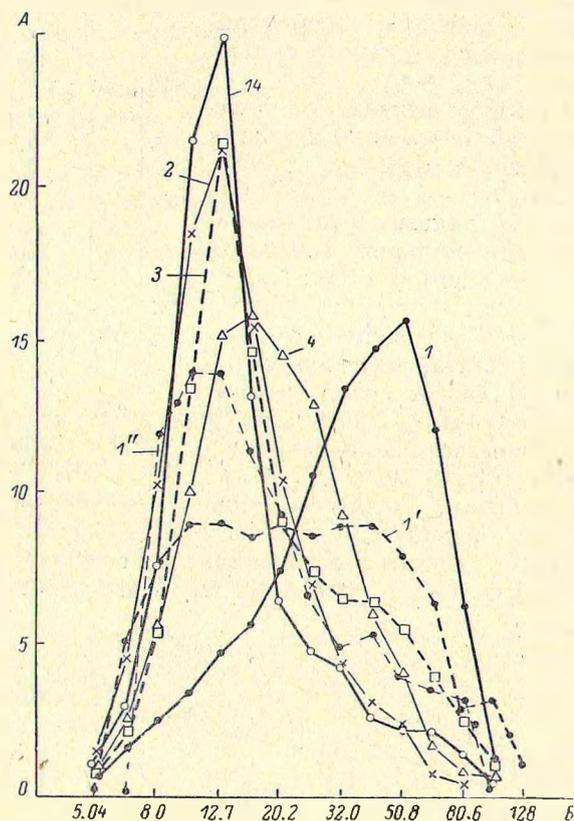


Рис. 4. Гранулометрический состав алюмосиликата натрия.

А — количество фракций (%), Б — размер частиц (мкм).
1—4, 14 — номера образцов в табл. 2. 7', 7'' — образец, прогретый при 500° и 700° соответственно.

что КОС полученного нами цеолита определяется не только условиями кристаллизации (продолжительность опыта, соотношение исходных реагентов, наличие — опыты № 1—10, 12, 13, и отсутствие — опыт № 11 фторид-иона в растворе), но и условиями отмывки продукта. Отмывание горячей водой ($80-90^\circ$), а также прокалывание при $700-800^\circ$ значительно ухудшает его комплексообразующие свойства. Прогревание образцов и их рентгенофазовый анализ свидетельствуют о сохранении первоначальной структуры до 650° , при $700-800^\circ$ происходит перекристаллизация цеолита с образованием NaAlSiO_4 , что подтверждается на дериватограмме четким экзоэффектом (рис. 2).

Изотермы сорбции, снятые по воде (рис. 3), свидетельствуют о том, что сорбционная емкость полученного цеолита находится на уровне гидросодалита [8] и несколько ниже по сравнению с цеолитами типа NaA, что, вероятно, обусловлено наличием в нем аморфной фазы.

По гранулометрическому составу (рис. 4) полученный алюмосиликат натрия представляет собой полидисперсный продукт с размером частиц

4—101 мкм. Для образцов 2, 3, 5 (рис. 4) установлено наличие более 50 % частиц с размером ≤ 10 мкм. При термообработке (рис. 4, кривые 1, 1', 1'') происходит перераспределение частиц по размерам в сторону уменьшения, очевидно, вследствие докристаллизации геля, связывающего отдельные кристаллы. Кристаллизация алюмосиликата натрия в присутствии ряда поверхностно-активных веществ не приводит к увеличению его дисперсности, однако распределение частиц по размерам становится более узким. Алюмосиликат натрия (рис. 4, кривая 14), полученный при оптимальных гидродинамических условиях, характеризуется наиболее высокой дисперсностью.

Выводы

Исследованием термохимической обработки кремнегеля раствором гидроксида натрия в широком интервале влияющих факторов (температура, продолжительность обработки, соотношение исходных реагентов) установлено, что максимальная степень перехода кремнезема в раствор, равная 93—95 %, имеет место при соотношении $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 1.12\text{—}1.26$. Минимальное количество алюминий- и фторсодержащих примесей в растворе метасиликата натрия обнаружено при соотношении $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 2.06$. Высокие комплексообразующие свойства полученного алюмосиликата натрия, гранулометрический состав и поведение при термообработке позволяют предположить перспективным использование его в качестве эффективного компонента моющих средств.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. с. 1121233 (СССР). Способ получения силиката натрия / И. П. Наркевич, А. Н. Мурашкевич, В. В. Печковский и др. — Оpubл. в Б. И., 1984, № 40. — [2] Анацкий Ф. И., Ратинов В. Б. — ДАН СССР, 1969, т. 186, вып. 6, с. 1341—1343. — [3] Анацкий Ф. И., Ратинов В. Б. — Зав. лаб., 1970, № 3, с. 283—285. — [4] Пат. 356628 (Австрия). Verfahren zur Herstellung wasseriger zur Weiterverarbeitung zu Wasch- und Reinigungsmitteln geeigneter Suspensionen von feinteiligen, zum Kationenaustausch befähigten, noch gebundenes Wasser enthaltenden wasserunlöslichen Silikaten. — Оpubл. 12.05.80. — [5] Комаров В. С. Адсорбенты и их свойства. М.: Наука и техника, 1977. 246 с. — [6] Рысс Н. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Химия, 1953. 718 с. — [7] Брек Д. Цеолитные молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с. — [8] Жданов С. П., Бунтарь Н. Н. — ДАН СССР, 1962, т. 147, вып. 5, с. 1118—1122. — [9] А. с. 1184810 (СССР). Способ получения алюмосиликата натрия / А. Н. Мурашкевич, В. В. Печковский, Н. П. Старовойтов и др. — Оpubл. в Б. И., 1985, № 38.

Поступила в Редакцию
5 сентября 1986 г.

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНОЙ ПОГЛОТИТЕЛЬНОЙ МАССЫ ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ ПЛАТИНОИДОВ

В. И. Атрощенко, А. Я. Лобойко, Г. И. Гринь, Н. В. Трусов,
Ю. А. Букаров, К. П. Вернигора

Основным промышленным способом получения азотной кислоты является метод каталитического окисления аммиака на платиновом катализаторе. В процессе работы платиновые сетки испытывают значительные механические и химические воздействия, что обуславливает их частичное