

На правах рукописи

МУРАШКЕВИЧ Анна Николаевна

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ
БЕЛОЙ САЖИ ИЗ КРЕМНЕТЕЛЯ

05.17.01 -- технология неорганических веществ

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск 1978

Работа выполнена в Белорусском технологическом институте им.С.М.Кирова в проблемной лаборатории технологии неорганических веществ.

Научный руководитель - профессор, доктор технических наук ПЕЧКОВСКИЙ В.В.

Научный консультант - кандидат технических наук НАРКЕВИЧ И.П.

Официальные оппоненты: профессор, доктор технических наук ЗИНЮК Р.Ю.,
старший научный сотрудник,
кандидат технических наук
ТУМАНОВ В.В.

Ведущее предприятие - Гомельский химический завод им. 50-летия СССР.

Защита состоится 29 ноября 1978 г. в 10 часов на заседании специализированного совета К 056.01.03 по присуждению ученой степени кандидата наук в Белорусском технологическом институте им.С.М.Кирова.

Адрес: 220630, Минск-50, ул.Свердлова, 13а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского технологического института им.С.М.Кирова.

Автореферат разослан "14" октября 1978 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
кандидат химических наук

ДЗЮБА Е.Д.

5035 ар

Актуальность проблемы. Рост производства синтетического каучука и пластических масс настоятельно требует увеличения выпуска высококачественных кремнеземных наполнителей для этих материалов. Вследствие ряда недостатков, имеющих место на существующих производствах белых саж, потребность народного хозяйства нашей страны в данном продукте удовлетворяется недостаточно. Поэтому усовершенствование известных и разработка новых эффективных методов получения белых саж имеет важное народнохозяйственное значение. Расширение же сырьевой базы производства наполнителей за счет привлечения отходов химических производств, в частности, отхода производства фторида алюминия — кремнегеля, способствует развитию производства кремнеземных наполнителей, а также решению проблемы комплексного использования сырья в производстве фосфорных удобрений.

Цель работы. Исследование условий и разработка технологии получения белой сажи из кремнегеля — отхода производства фторида алюминия.

Научная новизна. Установлены основные кинетические закономерности и получены количественные характеристики растворения аморфной двуокиси кремния в растворах фторида аммония, а также смеси растворов фторида аммония и серной кислоты в широких интервалах изменения параметров, влияющих на скорость процесса. Изучены условия образования и осаждения фторалюминатов аммония при растворении кремнегеля. Найдены закономерности осаждения двуокиси кремния из растворов кремнефторида аммония, обладающей развитой удельной поверхностью и высоким содержанием поверхностных гидроксильных групп. Определены технологические параметры процесса переработки кремнегеля на белую сажу.

Практическая ценность. Разработан способ получения белой сажи из кремнегеля и предложена принципиальная технологическая схема промышленного производства этого продукта. Основные узлы данной схемы проверены в опытно-промышленных условиях на Гомельском химическом заводе им. 50-летия СССР. Продукт, полученный разработанным способом в лабораторных условиях, а также в условиях опытно-заводского производства, испытан в качестве утолщающего наполнителя шинных резин.

Апробация работы. Основные результаты выполненных исследований доложены на X Всесоюзной научной межвузовской конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений (Днепропетровск, 1976), на научно-технической конференции Белорусского технологического института им.С.М.Кирова в 1977 г., на техническом совете Гомельского химического завода им.50-летия СССР в 1976, 1977, 1978 гг.

Публикации. По теме диссертации опубликовано шесть печатных работ, из них три авторских свидетельства на изобретение.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы, включающего 171 наименование работ отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 206 страницах машинописного текста, содержит 38 таблиц и 25 рисунков. К работе прилагаются акты об опытно-промышленных испытаниях способа получения белой сажи из кремнегеля, технические условия (ТУ 6-08-370-77) на белую сажу БС-100, заключения потребителей об эффективности использования белой сажи, полученной разработанным способом, в шинных резинах, ориентировочная технико-экономическая оценка способа получения белой сажи из кремнегеля, выполненная планово-экономическим отделом Гомельского химического завода им.50-летия СССР.

Постановка задачи исследования

Разрабатываемый способ получения белой сажи из кремнегеля включает следующие основные стадии: растворение кремнегеля во фторидных растворах и последующее осаждение из полученного раствора двуокиси кремния, обладающей свойствами усиливающего наполнителя.

Согласно литературным данным наибольшая растворимость SiO_2 наблюдается в присутствии ионов фтора. Однако, количественные характеристики скорости растворения двуокиси кремния зависят от модификации последней, содержания примесей, режима растворения. Отсюда очевидна необходимость постановки серии экспериментальных исследований с целью получения опытных кинетических характеристик растворяемого продукта.

Поскольку кремнегель содержит до 3-7 масс.% соединений алюминия, то одновременно с растворением кремнегеля идет ре-

акция взаимодействия соединений алюминия и раствора фторида аммония с образованием фторалюминатов аммония, которые затем выпадают в осадок. Знание условий наиболее полного протекания данного процесса определяет возможность получения белой сажи, свободной от примесей солей алюминия согласно требованиям ГОСТ 18307-72, и позволяет разработать способ утилизации соединений алюминия, пока безвозвратно теряющихся с кремнегелем.

Согласно сведениям, касающимся вопросов полимеризации SiO_2 , механизма образования коллоидных частиц и гелей, следует, что данный процесс сложен, и свойства осаждаемой SiO_2 зависят от многочисленных факторов: концентрации растворов, pH осаждения, наличия примесей, способа смешения исходных реагентов. Для получения двуокиси кремния, используемой в дальнейшем в качестве усиливающего наполнителя, необходимо определить условия формирования ее в виде осадка высокой дисперсности с разлитым гидроксильным покровом.

Таким образом, на основании анализа вопросов, возникающих при разработке способа получения белой сажи из кремнегеля - отхода производства фторида алюминия, были намечены следующие этапы выполнения работы:

1. Определение кинетических закономерностей и получение количественных характеристик кинетики растворения аморфной двуокиси кремния во фторидных растворах.
2. Изучение условий наиболее полного связывания соединений алюминия, присутствующих в кремнегеле, в аммонийный криолит.
3. Исследование условий осаждения двуокиси кремния, обладающей развитой удельной поверхностью и высоким содержанием поверхностных гидроксильных групп.
4. Разработка принципиальной технологической схемы промышленного производства белой сажи из кремнегеля.

Исследование кинетики растворения аморфной двуокиси кремния во фторидных растворах

Результаты кинетических исследований растворения аморфной двуокиси кремния во фторидных растворах получены в изотермических условиях. В качестве объекта исследования использовали аморфную двуокись кремния квалификации "ч.д.а.", предварительно измельченную в шаровой мельнице и просеянную

через сито № 014 ГОСТ 3584-53, а также кремнегель - отход производства фторида алюминия состава (масс.%): SiO_2 - 20,00 + 30,00; Al_2O_3 - 1,12 + 10,00; F^- - 0,90 + 8,00; H_2O - 60,00 + 85,00. Растворителем являлся раствор фторида аммония концентрации 12+25 масс.%, а также смесь раствора фторида аммония и концентрированной серной кислоты.

С целью определения основных кинетических закономерностей процесса (лимитирующей стадии, константы скорости) изучено растворение аморфной двуокиси кремния при различных интенсивностях перемешивания раствора, различных температурах и начальных концентрациях исходных реагентов. Заметное влияние диффузионных факторов на скорость растворения аморфной двуокиси кремния в растворах фторида аммония при температуре 70°C установлено в интервале значений Re , равном 0+4000, а при температуре 100°C - в интервале значений Re = 0+30000. Скорость растворения двуокиси кремния марки "ч.д.а." и кремнегеля при температуре 70°C практически одинакова; при температуре 100°C скорость растворения кремнегеля значительно ниже, что связано с негативным влиянием примесей кремнегеля, а также его высокой влажностью.

Исследования растворения аморфной двуокиси кремния в растворах фторида аммония в интервале температур 60-100°C, выполненные в условиях независимости скорости реакции от гидродинамического режима, свидетельствуют о незначительном влиянии температуры в интервале 60-80°C на кинетику процесса. Сильное возрастание скорости растворения как SiO_2 (ч.д.а.), так и кремнегеля установлено в интервале температур 90-100°C. Показано, что концентрация растворителя существенно влияет на скорость растворения аморфной двуокиси кремния. Проведена математическая обработка экспериментальных данных с использованием известных кинетических уравнений, свидетельствующая о том, что скорость процесса подчиняется соотношению:

$$-\frac{dm}{dt} = K S_0 \frac{1}{t^n} (C - C_\infty)^n \quad (I)$$

при $n = 1$,

где K - константа скорости изотермического растворения, г¹⁻ⁿ лⁿ см⁻² мин⁻¹; S_0 - начальная поверхность порошка, см²; n - порядок реакции относительно концентрации растворителя; λ - кинетическая постоянная; C_∞ - концентрация растворяемого порошка в объеме раствора в момент времени t ,

г/л; C - максимально возможная концентрация растворяемого порошка в объеме раствора, определяемая химизмом процесса растворения и начальной концентрацией растворителя, г/л.

В результате графического решения уравнения (I) найдены численные значения α и K . Рассчитана кажущаяся энергия активации процесса, которая в интервале температур 60-90°C составляет 18,9±0,4 кдж/моль для растворения SiO_2 (ч.д.а.) в растворе NH_4F и 23,0±0,4 кдж/моль - для растворения кремнегеля. В интервале температур 90-100°C кажущаяся энергия активации процесса растворения SiO_2 (ч.д.а.) в растворе NH_4F составляет 165,5 кдж/моль, для растворения кремнегеля - 154,6 кдж/моль. На основании полученной зависимости скорости растворения аморфной двуокиси кремния в растворах фторида аммония от интенсивности перемешивания, температуры и концентрации растворителя показано, что в интервале температур 60-90°C лимитирующей стадией, определяющей кинетику процесса, является взаимодействие аммиака - продукта реакции - с раствором. При температуре 100°C и относительно небольшой интенсивности перемешивания раствора (в интервале значений $Re = 0-30000$) скорость растворения SiO_2 в растворах NH_4F лимитируется скоростью отвода аммиака из зоны реакции. При осуществлении растворения SiO_2 в турбулентном режиме скорость процесса определяется скоростью гетерогенно-химической реакции на границе раздела фаз. Об этом свидетельствуют численное значение энергии активации и отсутствие функциональной связи между скоростью растворения SiO_2 и гидродинамикой процесса.

Исследованием растворения кремнегеля различного химического состава установлено негативное влияние примесей на скорость растворения двуокиси кремния. Показано, что добавки кремнефтористоводородной кислоты к исходному раствору NH_4F способствуют возрастанию скорости растворения кремнегеля. Предложен рациональный технологический режим растворения кремнегеля в растворах NH_4F : температура 100-105°C, продолжительность реакции 45-60 мин., исходная концентрация фторида аммония в растворе 18-22 масс.%, полутонный избыток растворителя от стехиометрии, $Re \geq 30000$.

Для выяснения возможности интенсификации растворения кремнегеля, установления влияния сильной кислоты на кинетику взаимодействия SiO_2 с раствором NH_4F исследовано раство-

ние кремнегеля в смесях растворов фторида аммония и концентрированной серной кислоты. Вследствие высокой скорости процесса выяснить влияние интенсивности перемешивания на скорость растворения кремнегеля, при использовании его в виде порошка, не представлялось возможным. Для этого осуществляли растворение последнего в виде дисков. Заметное влияние диффузионных ограничений установлено лишь в интервале значений K_c , равном 0-15000. Показано, что температура и концентрация растворителя более существенно влияет на скорость процесса. Порядок реакции относительно концентрации растворителя найден равным единице. Математическая обработка экспериментальных данных свидетельствует, что достаточно удовлетворительно они описываются уравнением второго порядка. На основании исследований растворения кремнегеля в интервале температур 50-90°C рассчитана кажущаяся энергия активации процесса, равная 100,6±6,7 кдж/моль. Высокое значение энергии активации и отсутствие функциональной связи между скоростью растворения кремнегеля и гидродинамикой процесса свидетельствует о протекании растворения кремнегеля в смеси раствора фторида аммония и концентрированной серной кислоты в кинетической области. Предложены условия промышленного растворения кремнегеля в смеси раствора NH_4F и H_2SO_4 : температура 70-80°C, продолжительность растворения 20-30 мин., концентрация исходного раствора NH_4F 20-22 масс.%, H_2SO_4 - концентрированная, 1,05-1,15 избыток растворителя ($NH_4F + H_2SO_4$) от стехиометрии.

Изучение условий образования и осаждения
фторалюминатов аммония из растворов
фторида и сульфата аммония

Растворение кремнегеля во фторидных растворах сопровождается взаимодействием соединений алюминия, содержащихся в кремнегеле в виде примесей, и фторида аммония с образованием фторалюминатов аммония, которые затем выпадают в осадок. Исследование условий образования и осаждения соединений алюминия в виде алюмоаммонийных солей при растворении кремнегеля в растворах фторида аммония, а также смеси растворов фторида аммония и концентрированной серной кислоты заключается в определении и изменении параметров, влияющих на данный процесс. Установлено, что основными факторами, определяющими

состав и полноту осаждения фторалюминатов аммония из растворов фторида аммония, являются: температура, количество исходного раствора фторида аммония, продолжительность осаждения. С использованием рентгенографии, фазового химического анализа показано, что в исследованном интервале изменения параметров в донную фазу выпадает аммонийный криолит. Найденные условия практически полного связывания соединений алюминия во фторалюминатный комплекс с последующим осаждением их из раствора соответствуют ранее предложенному рациональному технологическому режиму растворения кремнегеля в растворах фторида аммония.

Образование и осаждение фторалюминатов аммония из растворов фторида и сульфата аммония изучено в зависимости от температуры, количества исходных реагентов, продолжительности осаждения. Установлено, что состав, свойства и степень осаждения фторалюминатов аммония определяются условиями осаждения: температурой, количеством исходного раствора NH_4F , продолжительностью осаждения. Показано, что увеличение избытка серной кислоты по сравнению с количеством, необходимым для полного растворения кремнегеля, не влияет на состав осадка и скорость его образования.

Для определения оптимальных условий осаждения аммонийного криолита из растворов фторида и сульфата аммония использован метод математического планирования эксперимента. Получена математическая модель, адекватно описывающая процесс вблизи оптимума:

$$Y = 13,310I + 2,4482X_2 + 0,262X_3 - 0,270IX_1X_3, \quad (2)$$

где Y - выход фторалюминатов аммония, г; X_1 - температура, $^{\circ}C$; X_2 - продолжительность реакции, мин.; X_3 - избыток фторида аммония. Анализ процесса образования и осаждения фторалюминатов аммония, проведенный на основании адекватного его отображения математической моделью (2), позволил установить, что оптимальными условиями являются: температура $80^{\circ}C$, продолжительность осаждения 100 мин., полуторный избыток фторида аммония от стехиометрии. Найденные условия соответствуют также полному растворению кремнегеля в смеси растворов фторида аммония и концентрированной серной кислоты, поэтому рекомендованы в качестве оптимальных условий проведения процесса.

Исследование условий получения двуокиси кремния, используемой в качестве усиливающего наполнителя

Изучение условий получения двуокиси кремния, используемой в качестве усиливающего наполнителя, заключалось в изменении таких факторов, которые могут оказывать влияние на величину удельной поверхности и концентрацию поверхностных гидроксильных групп SiO_2 , а именно: состава исходного раствора, значения pH осаждения, температуры, продолжительности и способа смешения исходных реагентов, состава используемого осадителя. Образцы белой сажи синтезировали из растворов — продуктов взаимодействия кремнегеля с раствором NH_4F , а также смесью растворов фторида аммония и серной кислоты, из растворов кремнефторида аммония квалификации "ч.д.а.". Методика синтеза образцов состояла в следующем: к раствору кремнефторида аммония при интенсивном перемешивании быстро приливали аммиачную воду или подавали газообразный аммиак. Полученный осадок двуокиси кремния отделяли от маточного раствора фторида аммония фильтрацией, отмывали дистиллированной водой до содержания F^- в конечном продукте $0,01 + 0,1$ масс.%, сушили до постоянного веса при температуре $100-120^\circ C$. При изучении влияния значения pH осаждения, состава используемого осадителя, продолжительности контакта образующегося осадка с маточным раствором на свойства SiO_2 осуществляли предварительное смешение исходных реагентов в смесителе с последующим доосаждением SiO_2 в реакторе. Концентрацию поверхностных гидроксильных групп SiO_2 определяли двумя независимыми методами: ИК-спектроскопии и методом ионообменного титрования с $Ca(OH)_2$. Условия получения и основные характеристики белых саж приведены в табл. I-3.

Установлено, что основными факторами, определяющими удельную поверхность SiO_2 , являются: концентрация исходного раствора кремнефторида аммония, значение pH осаждения, продолжительность и способ смешения исходных реагентов. Показано, что содержание в исходном растворе кремнефторида аммония до 10 масс.% NH_4F не снижает заметно удельной поверхности осаждаемой SiO_2 . Установленные закономерности осаждения SiO_2 из растворов кремнефторида аммония позволили разработать рекомендации для целенаправленного синтеза белой сажи. Для получения двуокиси кремния с удельной поверхностью

100-150 м²/г из растворов кремнефторида аммония предлагается следующий технологический режим: pH осаждения 8,4-8,8, концентрация $(NH_4)_2 SiF_6$ в исходном растворе 10-12 масс.%, осаждение SiO_2 в смесителе, продолжительность осаждения 7 + 10 мин.

Таблица I
Условия получения и основные характеристики
белых саж

№ об- раз- ца	Условия осаждения SiO_2	Удель- ная по- верх- ность, м ² /г	Содер- жание F^- , масс.%	Общее ко- личество структур- ной воды мг-экв. ОН/г	Количество по- верхностных си- ланольных групп	
					Ca(OH) ₂ % моль ОН/м ²	спектро- скопиче- ски % моль ОН/м ²
I	1,50 ^ж	450	0,04	4,50	4,40	3,06
2	2,97	218	0,01	4,74	6,40	5,50
3	5,94	141	0,02	6,57	9,22	7,80
4	10,08	118	0,03	6,32	9,23	8,40
5	24,00 ^д	54	0,05	6,18	14,20	16,10
6	7,40	198	0,03	6,24	6,72	2,98
7	8,40	180	0,02	6,66	7,80	3,20
8	9 + 9,5	99	0,01	7,20	9,60	6,97
9	Сажа ВС-120	128	-	5,14	7,35	5,97
10	Аэросил	175	-	5,08	4,77	3,50
11	Вулкasil	220	-	5,20	7,36	3,40
12	Ультрасил	180	-	5,50	6,65	4,10

^ж - концентрация $(NH_4)_2 SiF_6$ в растворе, масс.%

^д - значение pH осаждения.

Исследованы условия осаждения высокодисперсной двуокиси кремния из растворов кремнефторида и сульфата аммония. Установлено, что содержание в исходном растворе кремнефторида аммония до 10-16 масс.% $(NH_4)_2 SiO_4$ создает более жесткие условия осаждения SiO_2 . Поэтому для получения двуокиси кремния с удельной поверхностью 90-110 м²/г из растворов кремнефторида и сульфата аммония оптимальные условия осаждения, а именно: значение pH осаждения, равное 8,0-8,8, концентрация $(NH_4)_2 SiF_6$ в исходном растворе 8-10 масс.%, продолжительность контакта образовавшегося осадка с маточным

раствором не более 5+7 мин.-должны быть выдержаны особенно строго.

Таблица 2

Основные характеристики образцов белой сажи, полученных осаждением при различных температурах и скоростях подачи осадителя

№ образ- ца	Условия осаждения SiO_2	Удель- ная по- верх- ность, m^2/g	Содер- жание F^- , масс. %	Общее ко- личество структур- ной воды мг-экв. ОН/г	Количество по- верхностных си- ланольных групп	
					$\frac{1}{2} Ca(OH)_2$ моль ОН/ m^2	спектро- скопичес- ки моль ОН/ m^2
Осаждение при различных тем- пературах, $^{\circ}C$						
I	-5 + -3	31	0,01	5,70	12,90	8,72
2	-3 + +5	34	0,05	5,66	14,20	7,65
3	7 + 16	62	0,03	5,20	10,70	6,64
4	15 + 30	150	0,01	6,28	8,60	5,97
5	40 + 50	154	0,01	4,32	11,40	3,87
6	73	190	0,01	4,70	7,10	3,98
7	87 + 95	172	0,01	5,30	9,30	4,86
Осаждение газооб- разным аммиаком, скорость подачи NH_3 , л/мин						
8	4,0	150	0,04	4,60	12,50	4,93
9	3,5	128	0,02	5,56	9,50	5,54
10	2,0	151	0,03	5,76	7,80	4,30
11	1,0	134	0,03	5,50	9,55	4,76

Результаты определения общего содержания структурной во-
ды в образцах двуокиси кремния, полученной разрабатываемым
методом, свидетельствуют о том, что отнесение всей выделив-
шейся при прокаливании образцов воды только к поверхности
двуокиси кремния приводит к завышенным значениям concentra-
ции поверхностных групп $Si-OH$. Отсюда очевидны недостатки
термогравиметрического метода определения концентрации групп
ОН на поверхности SiO_2 , синтезируемого описанным выше мето-
дом.

Таблица 3

Основные характеристики образцов белой сажи, полученных осаждением при различных способах смешения исходных реагентов

№ образца	Способ смешения реагентов	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Содержание F^- , масс. %	Общее количество структурной воды мг-экв. OH/г	Количество поверхностных <u>двуокисных групп</u>	
					$\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\mu\text{моль OH/м}^2$	опекарско-пически $\mu\text{моль OH/м}^2$
1	Аммиачную воду подавали в раствор $(\text{NH}_4)_2 \text{SiF}_6$	123	0,02	6,40	15,50	9,18
2	" "	119	0,03	6,42	9,23	8,80
3	Раствор $(\text{NH}_4)_2 \text{SiF}_6$ приливали к NH_4OH	91	0,02	5,18	8,13	5,60
4	Осаждение при постоянном значении pH, равном 8,4	143	0,01	7,14	9,80	7,32
5	Осаждение при постоянном значении pH, равном 9,5	52	0,02	6,62	7,30	5,89
6	NH_4OH подавали в тонкораспыленном виде на зеркало раствора $(\text{NH}_4)_2 \text{SiF}_6$	185	0,01	4,74	6,64	4,09
7	Способ смешения аналогичен образцу 6, но исходный раствор содержит 16 масс. % $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$	112	0,01	5,66	5,36	3,84

Значения концентрации поверхностных $\text{Si}-\text{OH}$ групп в зависимости от условий осаждения двуокиси кремния колеблются в интервале 3-14 $\mu\text{моль OH/м}^2$ и находятся на уровне значений концентраций, найденных многими исследователями у различных модификаций двуокиси кремния. На основании анализа механизма полимеризации кремневой кислоты в присутствии ионов фтора с учетом современных представлений сделан вывод о том, что разрабатываемым методом возможно получение SiO_2 с развитым гидроксильным покровом. Последнее находится в полном соответствии с полученными экспериментальными данными. Исследованием гидроксильного покрова двуокиси кремния различной удельной поверхности установлено существование функциональ-

ной связи между удельной поверхностью SiO_2 и концентрацией поверхностных гидроксильных групп.

Разработка технологической схемы получения белой сажи из кремнегеля и опытно-заводская проверка

Положительные результаты проведенных лабораторных исследований основных стадий способа получения белой сажи из кремнегеля позволили перейти к разработке принципиальной технологической схемы процесса (рис. I) с использованием в качестве растворителя кремнегеля как растворов фторида аммония, так и смеси растворов фторида аммония и концентрированной серной кислоты. Опытно-заводская проверка основных стадий разрабатываемого способа получения белой сажи осуществлена на Гомельском химическом заводе им. 50-летия СССР. Учитывая особенности данного производства, а также требования ГОСТ 18307-72 на белую сажу, разработаны технические условия на опытную партию белой сажи в количестве 500 тонн (ТУ 6-08-370-77).

Наработку опытно-промышленных партий белой сажи осуществляли по следующей схеме: кремнегель — отход производства фторида алюминия растворяли в реакторе в смеси раствора фторида аммония и концентрированной серной кислоты или в растворе фторид-бифторида аммония при температуре $25 \pm 80^\circ C$ в течение 1+1,5 часа; отделение осадка аммонийного криолита проводили на ленточном фильтре; осветленный раствор кремнефторида и сульфата аммония собирали в промежуточный сборник, откуда подавали в смеситель, установленный на крышке нейтрализатора, туда же дозировали газообразный аммиак; фильтрацию белой сажи осуществляли на ленточном фильтре, отмывку проводили с использованием речной воды путем четырехкратной пульсации с последующей фильтрацией на ленточном фильтре; сушку SiO_2 проводили в муфельной печи при температуре $150 \pm 200^\circ C$ в течение 24-48 часов; готовый продукт измельчали в шаровой мельнице и затем затаривали в полиэтиленовые мешки по 5-10 кг.

В диссертации приведены аналитические данные исходных реагентов, нормы расхода, условия осуществления основных операций, аналитические данные состава растворов в процессе получения белой сажи, аналитические данные усредненных проб наработанных опытно-промышленных партий и данные состава

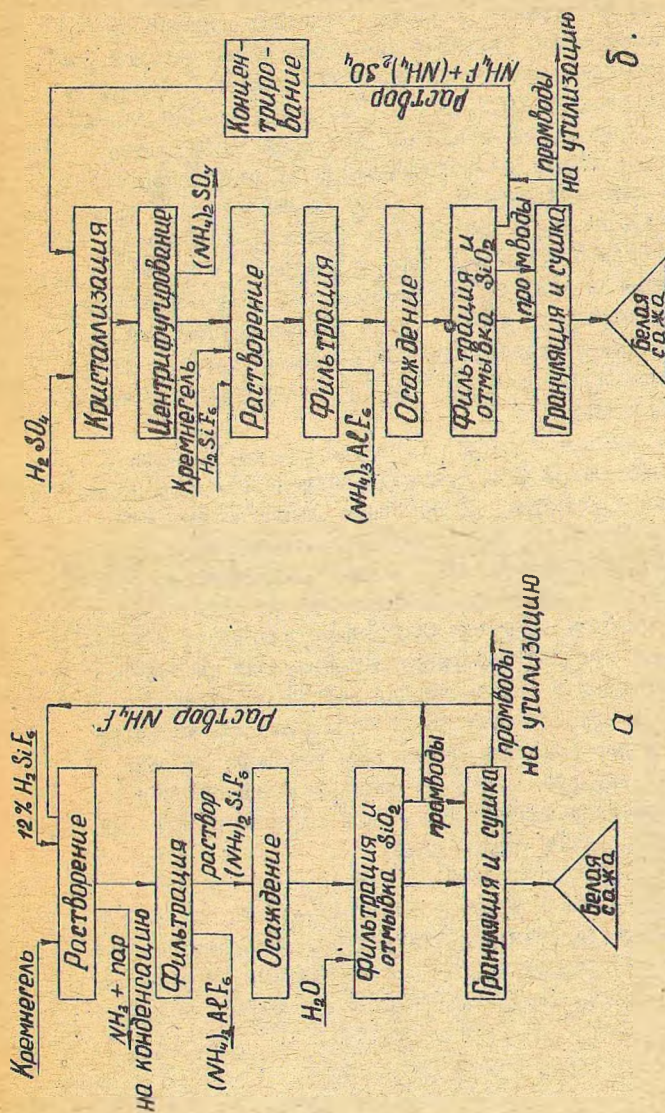


Рис. 1 Принципиальная поэтапная схема переработки кремнегеля на белую сахар при использовании в качестве растворителя кремнегеля раствора NH_4F (а) и смеси растворов $NH_4F + H_2SiF_6$ (б)

В ы в о д ы

I. Установлены основные кинетические закономерности и получены количественные характеристики кинетики растворения аморфной двуокиси кремния в растворах фторида аммония в широких интервалах изменения параметров, влияющих на скорость процесса. На основании полученной зависимости скорости растворения SiO_2 в растворах NH_4F от интенсивности перемешивания, температуры и концентрации растворителя показано, что в интервале температур 60-90°C лимитирующей стадией, определяющей кинетику процесса, является взаимодействие аммиака - продукта реакции с раствором. При температуре 100°C и относительно небольшой интенсивности перемешивания раствора (в интервале значений $Re = 0-30000$) скорость растворения SiO_2 в растворах NH_4F лимитируется скоростью отвода аммиака из зоны реакции. При осуществлении растворения SiO_2 в турбулентном режиме наиболее медленной стадией, определяющей кинетику процесса, является, непосредственно, взаимодействие аморфной двуокиси кремния с раствором NH_4F . Осуществлена математическая обработка экспериментальных данных с использованием известных кинетических уравнений, свидетельствующая о том, что наиболее удовлетворительно кинетика процесса описывается уравнением (I). Рассчитаны экспериментальные константы скорости, а также кажущаяся энергия активации процесса. В интервале температур 60-90°C для растворения SiO_2 (ч.д.а.) в растворе NH_4F она составляет $18,9 \pm 0,4$ кдж/моль и $23,0 \pm 0,4$ кдж/моль для растворения кремнегеля. В интервале температур 90-100°C кажущаяся энергия активации процесса растворения SiO_2 (ч.д.а.) в растворе NH_4F составляет $165,5$ кдж/моль, для растворения кремнегеля $154,6$ кдж/моль. Установлено негативное влияние примесей кремнегеля на скорость растворения аморфной SiO_2 . Показано, что добавки кремнефтористоводородной кислоты к исходному раствору NH_4F способствуют возрастанию скорости растворения кремнегеля. На основании проведенных лабораторных исследований и анализа экспериментальных данных предложен рациональный технологический режим растворения кремнегеля в растворах NH_4F : температура 100-105°C; продолжительность реакции 45-60 мин.; исходная концентрация фторида аммония в растворе 18-22 масс%, достаточный избыток растворителя от стехиометрии, $Re \geq 30000$.

2. С целью выяснения возможности интенсификации растворения кремнегеля, установления влияния сильной кислоты на химизм взаимодействия SiO_2 с раствором NH_4F изучена кинетика растворения кремнегеля в смеси растворов фторида аммония и концентрированной серной кислоты. Показано, что в исследованном интервале изменения параметров скорость процесса определяется скоростью замедленной гетерогенной реакции на границе раздела фаз. Экспериментальные данные наиболее удовлетворительно описываются уравнением второго порядка, кажущаяся энергия активации процесса равна $100,6 \pm 6,7$ ккал/моль. Предложены условия промышленного растворения кремнегеля в смеси растворов фторида аммония и серной кислоты: температура $70+80^\circ C$, продолжительность растворения $20+30$ мин., концентрация исходного раствора NH_4F $20+22$ масс.%, серная кислота концентрированная, $1,05+1,15$ избыток растворителя ($NH_4F + H_2SO_4$) от стехиометрии.

3. С привлечением известных физико-химических методов исследования: рентгенографии, фазового химического анализа изучены условия образования и осаждения соединений алюминия в виде аммонийного криолита из растворов фторида аммония. Установлено, что полное осаждение аммонийного криолита достигается в течение часа при температуре $100^\circ C$ и полутрсном избытке NH_4F от стехиометрии, т.е. в условиях, соответствующих полному растворению кремнегеля.

4. Исследовано осаждение соединений алюминия из растворов фторида и сульфата аммония в широком интервале температур и концентраций исходных реагентов. Установлено, что основными факторами, влияющими на состав и полноту осаждения фторалюминатов аммония являются: температура, продолжительность осаждения, количество исходного раствора NH_4F . С помощью метода математического планирования эксперимента определены оптимальные условия осаждения фторалюминатов аммония: температура $80^\circ C$, продолжительность осаждения 100 мин., полуторный избыток NH_4F от стехиометрии. Установленные оптимальные условия осаждения соединений алюминия рекомендованы в качестве окончательных условий растворения кремнегеля в смеси растворов фторида аммония и серной кислоты в промышленных масштабах.

5. Изучены условия осаждения двуокиси кремния, используемой в качестве усиливающего наполнителя, из растворов крем-

нефторида аммония. Установлено, что основными факторами, определяющими удельную поверхность SiO_2 , являются: состав исходного раствора осаждения, значение pH, продолжительность и способ смешения исходных реагентов. Показано, что содержание в исходном растворе кремнефторида аммония до 10 масс. % NH_4F заметно не снижает удельной поверхности осаждаемой SiO_2 . Найден рациональный технологический режим осаждения SiO_2 с удельной поверхностью 100-150 м²/г: pH осаждения 8,4-8,8, концентрация $NH_4_2SiF_6$ в исходном растворе 10-12 масс. %, осаждение в смеси, продолжительность осаждения 7-10 мин. Изучены условия осаждения SiO_2 с удельной поверхностью 90-110 м²/г из смеси растворов кремнефторида и сульфата аммония.

6. Поскольку усиливающее действие активного кремнезема в большой мере определяется состоянием его гидроксильного покрова, исследовано влияние условий получения SiO_2 на концентрации поверхностных гидроксильных групп. Последняя определена с помощью двух независимых методов: ИК-спектроскопии и ионообменного титрования с $Ca(OH)_2$. Установлено существование функциональной связи между удельной поверхностью SiO_2 и концентрацией поверхностных гидроксильных групп.

7. Положительные результаты исследования основных стадий способа получения белой сажи из кремнегеля явились основой для разработки принципиальной технологической схемы процесса с использованием в качестве растворителя кремнегеля как раствора фторида аммония, так и смеси раствора фторида аммония и серной кислоты. Проверка основных узлов данной схемы в условиях опытно-заводского производства осуществлена на Гомельском химическом заводе им. 50-летия СССР. Результаты опытно-заводской проверки показали достаточную стабильность технологического режима и возможность получения качественного продукта. Белая сажа, полученная по данному способу в лабораторных условиях, а также в условиях опытно-заводского производства, испытана в качестве усиливающего наполнителя шинных резин с положительными результатами. Учитывая прогрессивный опыт отечественного производства кремнеземных наполнителей и особенности способа получения белой сажи из кремнегеля, разработана принципиальная аппаратурно-технологическая схема процесса. Результаты технико-экономических

расчетов свидетельствуют о высокой эффективности способа переработки кремнегеля на белую сажу и одновременно с результатами опытно-заводской проверки, а также заключением потребителей по качеству получаемого продукта позволяют рекомендовать разрабатываемый способ получения белой сажи к промышленному внедрению.

Содержание диссертации отражено в публикациях:

1. Наркевич И.П., Мурашкевич А.Н. Исследование кинетики взаимодействия аморфной двуокиси кремния с раствором фтористого аммония и серной кислоты. Статья депонирована в ВИНТИ, регистр. № 3549-76 Деп.

2. Наркевич И.П., Печковский В.В., Мурашкевич А.Н. Исследование условий получения белой сажи из кремнегеля - отхода производства фтористого алюминия. В сб. "Тезисы докладов X Всесоюзной научной межвузовской конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений", Днепропетровск, 1976, с. 8.

3. Наркевич И.П., Мурашкевич А.Н. Кинетика растворения аморфной двуокиси кремния в растворе фтористого аммония. В сб. "Химия и хим.технология". Минск, "Вышэйшая школа", 1977, в.12, с. 41-43.

4. Наркевич И.П., Печковский В.В., Шестаков В.И., Мурашкевич А.Н. Способ получения белой сажи. Авт.свид. СССР № 565011. "Бюллет.изобр.", 1977, № 26.

5. Наркевич И.П., Печковский В.В., Мурашкевич А.Н., Шестаков В.И., Чистяков М.К., Сопильняк В.М. Способ получения белой сажи. Авт.свид. СССР № 572431. "Бюллет.изобр.", 1977, № 34.

6. Печковский В.В., Наркевич И.П., Мурашкевич А.Н., Шестаков В.И., Коледа Г.П. Способ получения аммонийного криолита. Авт.свид. СССР № 551254. "Бюллет.изобр.", 1977, № 11.

Мураш

Составитель: Мурашкевич Анна Николаевна
ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ БЕЛОЙ САЖИ
ИЗ КРЕМНЕТЕЛЯ

АТ II644. Подписано в печать 12.X.1978г. Формат 60x84/16.

Усл. печ. л. I,19. Уч.-изд. л. I, 28. Тираж 100 экз.

Заказ 693 . Бесплатно. Отпечатано на ротапринте

БТИ им. С.М.Кирова

220630, Минск, Свердлова 13.