

УДК 66.049.6;661.682

РАЦИОНАЛЬНАЯ ПЕРЕРАБОТКА КВАРЦОСодержащего сырья фторидным способом

Л.П. Демьянова, А.С. Буйновский*, В.С. Римкевич, Ю.Н. Маловицкий

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

*Северский технологический институт НИЯУ «МИФИ», г. Северск

E-mail: larisa-demyanova@ascnet.ru

Предложен фторидный способ рациональной переработки кварцсодержащего сырья под действием бифторида аммония. Описана кинетика процессов взаимодействия исходного сырья с бифторидом аммония, сублимации гексафторосиликата аммония и образования аморфного кремнезема. Определены константы скорости и энергии активации химических реакций.

Ключевые слова:

Кварцсодержащее сырье, бифторид аммония, фторидная переработка, взаимодействие, сублимация, гексафторосиликат аммония, аморфный кремнезем.

Key words:

Silica contain raw materials, ammonium deefluoride, processing fluoridation, interaction, sublimation, ammonium hexafluorosilicate, silica amorphous.

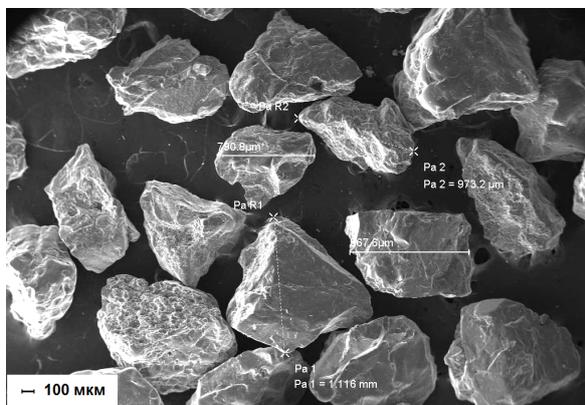
За последние десятилетия наблюдается интенсивный рост исследований в области науки и техники, базирующейся на использовании различных форм кремнезема. Разнообразное применение нашли: селективные кремнеземные адсорбенты и поглотители; носители активной фазы в катализаторах; наполнители, в том числе армирующие волокна для полимерных систем; загустители дисперсионных сред, связующие для формовочных материалов; носители для газовой хроматографии и др. Большое развитие получило химическое модифицирование поверхности дисперсного аморфного кремнезема, что дает возможность направленно изменять адсорбционные свойства и технологические характеристики синтезируемых композиционных материалов.

Кварцевые пески являются перспективным сырьем для получения аморфного кремнезема, который используется в различных областях промышленности и пользуется большим спросом на отечественном рынке и зарубежном рынках. Поэтому изучение фторидных процессов рациональной переработки кварцсодержащего сырья с получением

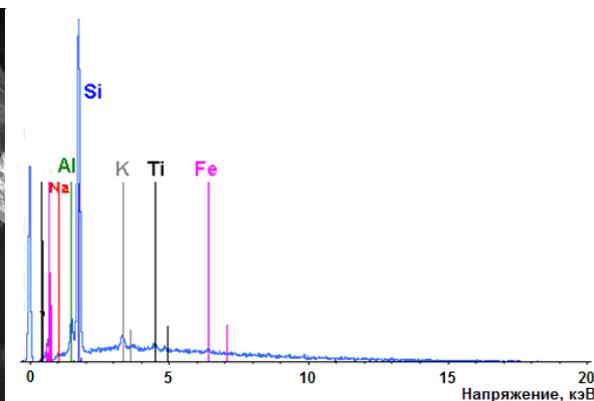
чистой силикатной продукции являются актуальными.

Объектами исследования являлись формовочные кварцевые пески, полученные из кварцсодержащего сырья Чалганского месторождения (Амурская область). Среднее содержание оксидов в кварцевых песках по химическому анализу составляет (мас. %): SiO_2 – 95,8; Al_2O_3 – 2,4; Fe_2O_3 – 0,2; TiO_2 – 0,16; Na_2O – 0,13; K_2O – 1,03; п.п.п. – 0,27. В опытах использовалась основная фракция +0,1...0,4 мм кварцевого формовочного песка (рис. 1, а) и ее измельченный материал до –0,0074 мм. Энергодисперсионный спектр подтверждает, что в исходном материале присутствуют примеси Al, Fe, Ti, K и Na (рис. 1, б).

В качестве фторирующего компонента применяли бифторид аммония (NH_4HF_2) марки «ч.д.а.» производства ОАО «Галоген» (г. Пермь). При температуре 25 °С NH_4HF_2 не представляет существенной экологической опасности, а при нагревании становится мощным фторирующим реагентом. Температура плавления бифторида аммония составляет 126,8 °С, температура разложения – 238 °С.



а



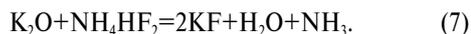
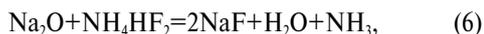
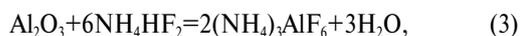
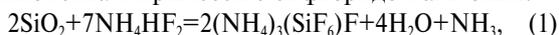
б

Рис. 1. Морфология зерен (а) и энергодисперсионный спектр (б) кварцевого песка Чалганского месторождения. (Аналитический центр минералого-геохимических исследований ИГиП ДВО РАН, аналитик: Т.Б. Макеева)

Исходные компоненты, взятые в заданных соотношениях, тщательно перемешивали и помещали в тефлоновые, стеклоуглеродные или платиновые контейнеры — чашки или тигли. Величина навесок составляла 5...40 г. Опыты проводили в электропечи специальной конструкции, где в рабочей безградиентной зоне находился универсальный никелевый реактор (марка никеля НП-2), в котором термически обрабатывали исходные смеси при заданных температурах в течении 0,25...4,5 ч с конденсацией и разделением летучих продуктов. Для сбора летучих продуктов применяли двухзонный конденсатор, изготовленный из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т, поглощение газообразного аммиака происходило в сосуде с водой. Синтез аморфного кремнезема осуществляли в гидролизном аппарате, выполненном из фторопласта, регенерация бифторида аммония происходила в лабораторном выпаривателе-кристаллизаторе. Исходные образцы, промежуточные фазы и конечные продукты исследовали рентгенофазовым методом (ДРОН-3М, Su_{Ka} -излучение), эмиссионного спектрального (спектрограф СТЭ-1) и химическими методами анализов.

Фторирование кварцевых песков осуществляется в две стадии: взаимодействие кварцевого песка с бифторидом аммония при температуре до 200 °С и сублимация гексафторосиликата аммония (ГФСА) при температурах выше 200 °С.

При фторировании кварцевого песка происходят следующие реакции взаимодействия основного компонента и примесей с бифторидом аммония:



Для выяснения механизма взаимодействия кварцевого песка с бифторидом аммония был проведен синхронный термический анализ в интервале температур от 25 до 450 °С (рис. 2). Анализ проводили на приборе STA 449C Jupiter. Исследования осуществляли в потоке азота (50 см³/мин) со скоростью нагрева 2...5 град/мин. Образец помещали в платиновый тигель. В качестве первичного датчика использовали платино-платинородиевую термопару. Анализ проводили на измельченном исходном материале (1) и фракции +0,1...0,4 мм (2) кварцевого формовочного песка, образцы 1 и 2 соответственно.

На дифференциальной термогравиметрической зависимости 1 (рис. 2) фиксируются эндоэффекты с максимумами в точках 76,9, 130,4, 204,0 и 292,4 °С для образца смеси измельченного кварцевого песка с бифторидом аммония. Эндоэффект при 292,4 °С наиболее глубокий и широкий, что объясняется протекающего при этой температуре процесса сублимации гексафторосиликата аммония.

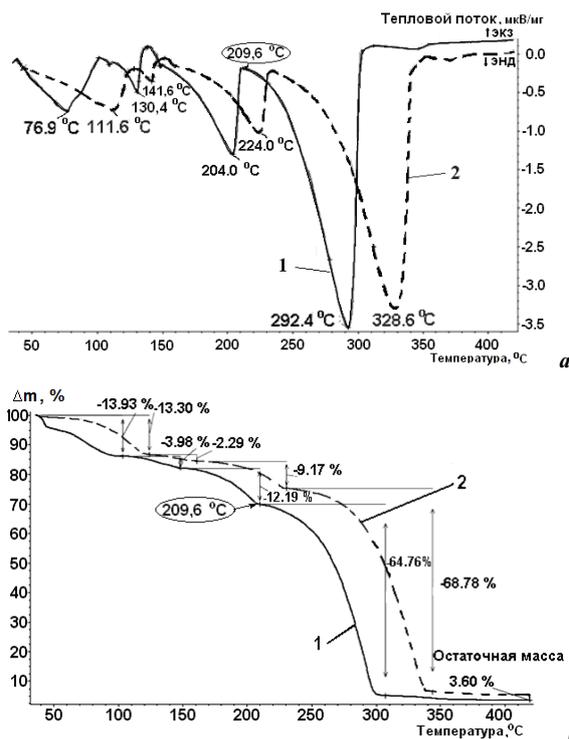


Рис. 2. Термоаналитические зависимости (а) и (б) смеси кварцевого песка с NH_4HF_2 . (Анализ выполнен в ИГиП ДВО РАН, инж. исслед. А.С. Заева)

Величина уменьшения массы продукта в точке 76,9 °С, равная 13,93 %, соответствует расчетным значениям десорбированной воды по реакции (1) — 13,87 %; удаление аммиака (точка 130,4 °С) по ТГ зависимости — 3,98 %, по расчету — 3,27 %. В начале взаимодействия (точка 100,9 °С) происходит образование фазы $(NH_4)_3SiF_6 \cdot F$ и ее разложение при повышении температуры до фазы $(NH_4)_2SiF_6$ (точка 204,0 °С).

На основании термогравиметрического анализа можно констатировать, что образованию $(NH_4)_2SiF_6$ предшествует образование фазы $(NH_4)_3SiF_6 \cdot F$, которая в точке 204,0 °С полностью переходит в $(NH_4)_2SiF_6$. Последний начинает возгоняться уже при 209,6 °С, а его полная сублимация начинает преобладать при температуре выше 292,4 °С, что согласуется с данными, установленными ранее [1–3].

Примесные соединения Al, Fe, Ti, Na, K, образуя фториды, реакции (3–7), остаются в нелетучем остатке. Остаточная масса по данным термического анализа составляет 3,60 %. Эта величина хорошо согласуется с данными, полученными расчетным путем — 3,30 %, реакция (2).

Кинетические исследования процесса взаимодействия кварцевых песков Чалганского месторождения с бифторидом аммония проводились в сушильном шкафу марки СНОЛ-3,5.5.3,5/5. Учитывается, что образование устойчивой фазы ГФСА кубической сингонии происходит при температуре выше 234,6 °С [4], а по результатам термогравиметрического анализа его сублимация начинается при 209,6 °С, все исследования проводили в интервале температур от 100 до 200 °С. Исходные компо-

ненты, взятые в соотношении 1:2,8, тщательно перемешивались и помещались в чашки из фторопласта или стеклоульера.

Зависимости степени образования продукта взаимодействия от продолжительности процесса при температуре от 100 до 200 °С представлены на рис. 3. Видно, что в расплаве бифторида аммония взаимодействие с кремнеземом протекает с максимальной скоростью при 200 °С, и за 3 ч степень его превращения во фторидные соли достигает 98 % от теоретически возможного.

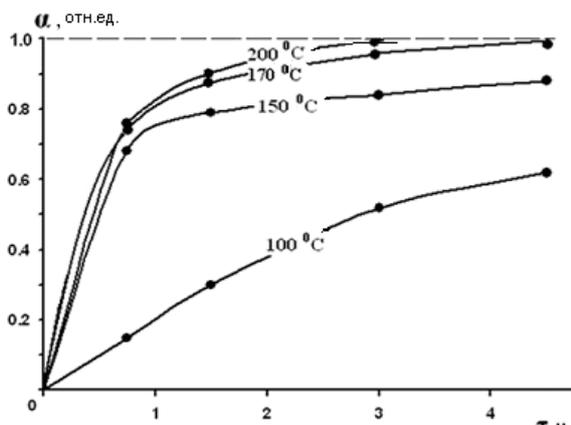


Рис. 3. Зависимость степени превращения (α) кварцевого песка во фторидные соли от продолжительности процесса τ при различных температурах

Очистку полученного продукта проводили с помощью сублимации на установке специальной конструкции в температурном интервале 300...450 °С. Летучий ГФСА улавливали и собирали в первой зоне конденсатора. Зависимость степени превращения ГФСА при различных температурах и времени выдержки представлена на рис. 4.

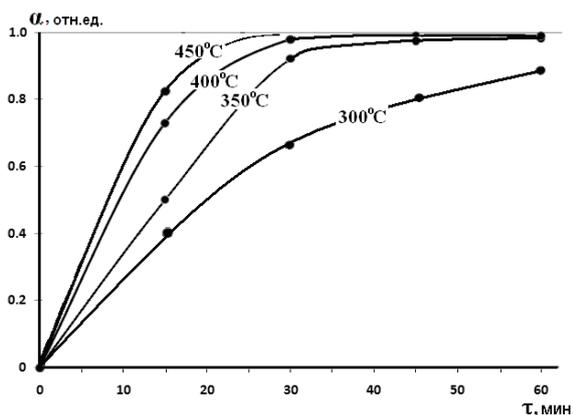


Рис. 4. Зависимость степени превращения (α) ГФСА при различных температурах от времени выдержки τ

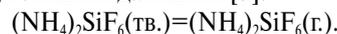
Таким образом, в соответствии с результатами проведенных экспериментов, а также данными термического и рентгенофазового анализов, взаимодействие измельченного кварцевого песка с бифторидом аммония протекает в две стадии:

I стадия – химическое взаимодействие с образованием фазы $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_6 \cdot \text{F}$ (100,9 °С) по реакции

(1), и последующим ее разложением при повышении температуры до 209,6 °С с образованием фазы $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:

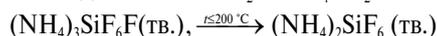


II стадия – сублимация начинается и протекает выше этой температуры, что также согласуется с ранее полученными данными [5]:

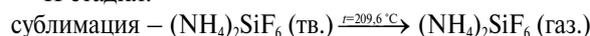


Стадийность этих процессов можно отобразить следующим образом:

I стадия:



II стадия:



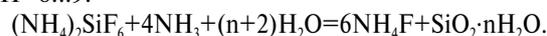
На основании полученных экспериментальных данных были рассчитаны константы скоростей реакций и энергии активации (табл. 1) для I и II стадий.

Таблица 1. Значения констант скоростей k_c и энергии активации E_a взаимодействия и сублимации летучего ГФСА при различных температурах

Процесс	$T, ^\circ\text{C}$	$k_c, \text{мин}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
Взаимодействие кварцевого песка с бифторидом аммония	100	0,00356	12,6
	150	0,00539	
	170	0,00545	
	200	0,00641	
Сублимация ГФСА	300	0,06593	8,0
	350	0,09571	
	400	0,15980	
	450	0,17980	

Найденные значения констант скорости стадий взаимодействия совпадают со значениями констант скорости фторирования кварца, содержащегося в циркониевом концентрате [6]. Однако энергия активации этой стадии (табл. 3) составляет 12,6 кДж/моль против 22,1 кДж/моль, установленной в работе [7]. По-видимому, на это повлияло различие в степени дисперсности исходного материала. Стадия сублимации также характеризуется низкой энергией активации ($E_a=8$ кДж/моль) при относительно высокой константе скорости процесса ($k_c=0,1798 \text{ мин}^{-1}$ при 450 °С) и должна лимитироваться диффузией молекул $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ к поверхности сублимации. Следовательно, увеличение поверхности (площади) сублимации и организация перемешивания (или «ворошения») проб должны оказывать положительные влияния на скорость процесса. Необходимо отметить, что дальнейшее повышение температуры не целесообразно, т. к. возрастает доля загрязнений десублимата материальном аппаратуре и повышаются энергозатраты.

Получение аморфного кремнезема проводили с помощью гидролиза отфильтрованного от SiO_2 , 10...25 % раствора ГФСА аммиачной водой при $\text{pH}=8...9$:



Установлено, что использование растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ концентрацией менее 10 мас. % для по-

лучения аморфного кремнезема нецелесообразно, т. к. при таких концентрациях образуется трудно-фильтруемый гель SiO₂. Повышение концентрации более 25 мас. % ведет к уменьшению выхода конечного продукта и ухудшению его качества. Используемый при гидролизе температурный интервал 30...90 °С обуславливается тем, что повышение температуры выше 90 °С ведет к интенсивному испарению раствора, а менее 25 °С, как показали исследования, получаем продукт худшего качества. Выдерживание полученной суспензии при 30...90 °С в течении 0,5...1,5 ч способствует стабилизации системы и значительному улучшению ее фильтруемости.

Раствор после фильтрования кремнезема, содержащий NH₄F, используют для регенерации бифторида аммония:



который можно повторно использовать для фторирования исходного сырья.

Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (Анализ выполнен на приборе VG 220 i-XL ESCALAB (Thermo Fisher Scientific. 2000), Институт химии твердого тела, Национального научного центра Франции, г. Бордо, аналитик Christine Labrugere) показывают, что содержание присутствующих на поверхности образцов аморфного кремнезема элементов составляет (мас. %): 18,24 (Si), 47,50 (O), 4,45 (F), 29,81 (C).

Анализ данных свидетельствует о наличии на поверхности аморфного кремнезема фтора и углерода. Причем фтор присутствует в виде (NH₄)₂SiF₆, а наличие углерода объясняется попаданием его из стеклоглеродного тигля, используемого при обработке кварцевого песка бифторидом аммония. При использовании реактора из фторопласта содержание углерода на поверхности аморфного кремнезема снижается до 1,2 мас. %.

Площадь удельной поверхности кремнезема составила 98 м²/г, размер наночастиц порядка 20 нм, среднее значение размера пор около 3 нм. Полученный аморфный кремнезем характеризуется отсутствием микропор. Содержание примесей, в том числе красящих, по данным спектрального анализа не превысило 10⁻⁴ мас. %.

Анализ технических характеристик аморфного кремнезема, полученного по фторидной технологии [8], в сравнении с характеристиками аморфных кремнезёмов, выпускаемых промышленностью, показал, что он подходит по своим свойствам и областям применения к гидрофобному кремнезему AEROSIL R972 (табл. 2).

На основании результатов исследований предложена малоотходная технологическая схема рациональной переработки кварцсодержащего сырья с получением аморфного кремнезема (рис. 5). Получение аморфного кремнезема осуществляли из кварцевых песков с использованием бифторида аммония без применения специальной кислотоупорной аппаратуры при невысоких материало- и энергозатратах [9].

Таблица 2. Характеристики кремнезёмов AEROSIL марки R 972 (I) и, полученного с помощью предлагаемой фторидной переработки из кварцевых песков Чалганского месторождения Амурской области (II)

Характеристики	I	II
Площадь удельной поверхности, м ² /г	110±20	98
Плотность набивки, г/л	50	50
Потери при сушке, 2 ч при 105 °С, мас. %	<0,5	<0,5
Содержание углерода, мас. %	0,6...1,2	1,2
pH	3,6...4,4	4

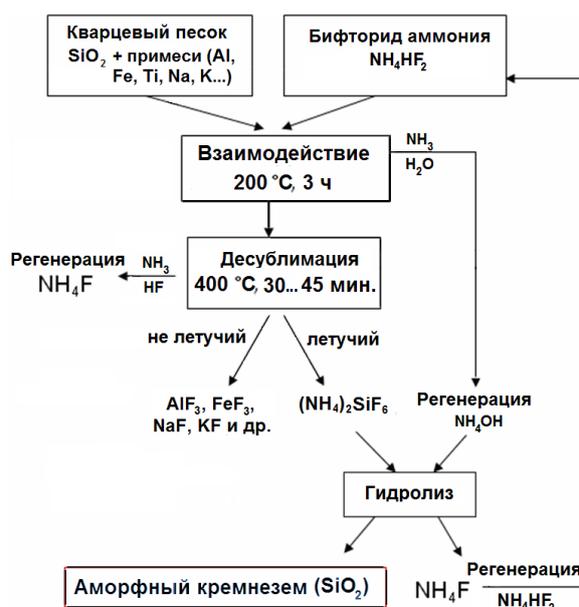


Рис. 5. Технологическая схема получения аморфного кремнезема из природных кварцевых песков Чалганского месторождения Приамурья

Выводы

1. Доказано, что фторидная переработка измельченного кварцевого песка и бифторида аммония при оптимальном стехиометрическом отношении 1:2,8 проходит в две стадии: 1) химическое взаимодействие с образованием фаз (NH₄)₃SiF₆F и (NH₄)₂SiF₆ при температурах выше 100,9 °С; 2) сублимация (NH₄)₂SiF₆ при температурах выше 209,6 °С. Механическое измельчение кварцевого песка до 100 мкм (исходный от 0,8 до 2,7 мм) активизирует процесс получения промежуточного продукта и понижает температуру примерно на 50 °С.
2. Проведение процесса сублимации позволяет получить химически чистый (NH₄)₂SiF₆, который обрабатывали аммиачной водой концентрацией 10...25 % при pH 8...9 и температуре 25 °С, с образованием аморфного кремнезема с содержанием примесей менее 1·10⁻⁴ мас. % и размером наночастиц порядка 20 нм.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ДВО РАН (грант 06-3А-02032) и РФФИ – ДВО РАН «Дальний Восток» (грант № 06-05-96041).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мельниченко Е.И., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Марусова Е.Ю. Термические свойства $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ // Журнал неорганической химии. – 2004. – Т. 40. – № 12. – С. 1943–1947.
2. Куриленко Л.Н., Лапташ Н.М., Меркулов Е.Б., Глушенко В.Ю. О фторировании кремнийсодержащих минералов гидрофторидом аммония // Эл. журнал «Исследовано в России». – 2002. – 130/021011. – С. 1465–1471.
3. Буйновский А.С., Гузев В.В., Дьяченко А.Н. Исследование процесса фтороаммонийной переработки топазового концентрата // Известия вузов. Физика. – 2004. – Т. 47. – № 12. – С. 76–80.
4. Химическая энциклопедия. – Т. 1. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – С. 282.
5. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. – М.: ГНТИХЛ, 1965. – 401 с.
6. Крысенко Г.Ф. Фтороцирконаты аммония в синтезе фторидов и технологии циркония: автореф. ... канд. техн. наук. – Владивосток, 1999. – 24 с.
7. Левченко Л.М., Митькин В.Н., Шавинский Б.М., Шелудякова Л.А., Колесов Б.А. Новые углерод-фторуглеродные нанокompозитные сорбенты для извлечения ионов натрия из водных растворов // INTERSIBFLUORINE-2006: Труды II Междунар. сибирского семинара. – Томск, 2006. – С. 153–162.
8. Демьянова Л.П., Трессо А., Бюзаре Ж. Ю., Мартино Ш., Лежён К., Маловицкий Ю.Н., Римкевич В.С. Изучение свойств аморфного кремнезема, полученного фторидным методом // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45. – № 2. – С. 188–193.
9. Способ переработки кремнеземсодержащего сырья: пат. 2286947 Рос. Федерация. № 2004110338/15; заявл. 05.04.2004; опубл. 10.11.2006. Бюл. № 31. – 5 с.

Поступила 29.06.2010 г.

УДК 666.291.3

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ПРЕДЕЛОВ РАСТВОРИМОСТИ ХРОМОФОРОВ В СИЛИКАТНЫХ СТРУКТУРАХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ

М.Б. Седельникова

Томский политехнический университет
E-mail: smb@mail.tpu.ru

Изучены закономерности встраивания ионов-хромофоров в зависимости от их зарядности и ионных радиусов в кристаллическую структуру природных силикатов. Сравнение параметров координационных полиэдров показало, что ионы кобальта могут встраиваться в позиции кальция и магния в структурах волластонита и диопсида, ионы хрома могут встраиваться только в позиции магния. В структуре цеолита изоморфные замещения идут за счёт обменных катионов, располагающихся в каналах и пустотах каркасной структуры. Установлено, что введение 5...10 мас. % хромофоров в сформированную кристаллическую структуру не вызывает значительных искажений вмещающей кристаллической решётки.

Ключевые слова:

Природные силикаты, хромофор, ионный радиус, кристаллическая структура.

Key words:

Natural silicates, chromophore, ion radius, crystal structure.

Введение

Основным принципом, лежащим в основе научной классификации керамических пигментов, является структурный подход, в соответствии с которым свойства пигментов, особенности их синтеза и применения зависят от типа их кристаллической структуры. Впервые классифицировать пигменты по классам кристаллических решёток, а не по окраске и хромофору было предложено С.Г. Тумановым [1]. Данная структурная классификация керамических пигментов была дополнена и расширена благодаря работам И.В. Пища, который ввёл новую, расширенную классификацию керамических пигментов [2]. Согласно этой классификации на основе силикатов могут быть получены пигменты различных цветов с температурой синтеза 1000...1250 °С.

Предложенная классификация учитывает наличие модификаторов – щелочных и щелочноземель-

ных оксидов, особенности строения кристаллических решёток. На основе силикатов изолированной структуры получают жаростойкие пигменты ярких цветов. В такой структуре возможны широкие изоморфные замещения отдельных оксидов, входящих в состав силикатов, на оксиды переходных металлов и образование твёрдых растворов. При синтезе пигментов на основе силикатов цепочечной структуры получают низкотемпературные пигменты. Цветонесущая фаза в таких пигментах представлена метасиликатами переходных металлов, красящими оксидами и твёрдым раствором $[\text{Ca}, \text{Mg}]\text{SiO}_3$. Также низкотемпературные пигменты получают на основе силикатов каркасной структуры (альбита, микроклина). Кристаллическая структура таких пигментов представлена окрашивающими комплексами d-элементов, микроклином, санидином. На основе слоистых силикатов получают жаропрочные муллитоподобной