

ОСАЖДЕНИЕ АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ИЗ СИЛИКАТНЫХ РАСТВОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПОСЛЕ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОЙ ВЫСОКОКРЕМНИСТОЙ РУДЫ

Бочевская Е.Г.¹, Каршигина З.Б.², Саргелова Э.А.³, Абишева З.С.⁴

Email: Bochevskaya636@scientifictext.ru

¹Бочевская Елена Геннадьевна - кандидат технических наук, доцент,
и. о. заведующего лабораторией;

²Каршигина Зауре Байтасовна - доктор философии (PhD),
научный сотрудник;

³Саргелова Эльмира Абдихаликовна - магистр, инженер,
лаборатория редких рассеянных элементов,

Акционерное общество «Институт металлургии и обогащения»;

⁴Абишева Зинеш Садыровна - академик Национальной Академии наук Республики Казахстан,
доктор технических наук, профессор,
директор,

горно-металлургический институт,

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный исследовательский технический университет
им. К.И. Сатпаева»,

г. Алматы, Республика Казахстан

Аннотация: в статье рассмотрены способы получения осажденного диоксида кремния («белой сажи») из различного кремнийсодержащего сырья. Проведен анализ по использованию различных реагентов-осадителей: аммиачной селитры, соляной и серной кислот, углекислого газа и бикарбоната натрия в процессе осаждения аморфного диоксида кремния. Обоснован выбор реагента-осадителя – серной кислоты. Изучено влияние концентрации серной кислоты, температуры и продолжительности процесса, pH осаждения и температуры сушки на осаждение диоксида кремния и удельную поверхность. Выбраны технологические режимы процесса осаждения «белой сажи» из силикатных растворов, при которых образцы «белой сажи» характеризуются наиболее высокой удельной поверхностью ~ 300 м²/г.

Ключевые слова: осажденный диоксид кремния, силикатный раствор, удельная поверхность, извлечение.

DEPOSITION OF AMORPHOUS SILICON DIOXIDE FROM SILICATE SOLUTIONS OBTAINED AFTER PROCESSING OF MINERAL HIGH-SILICA ORE

Bochevskaya Ye.G.¹, Karshigina Z.B.², Sargelova E.A.³, Abisheva Z.S.⁴

¹Bochevskaya Yelena Gennadyevna - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Acting Head;

²Karshigina Zaure Baytasovna - Doctor of Philosophy (PhD), Researcher;

³Sargelova Elmira Abdikhalikovna - Master, Engineer,
LABORATORY OF RARE SCATTERED ELEMENTS,

JOINT STOCK COMPANY "INSTITUTE OF METALLURGY AND BENEFICIATION", ALMATY, KAZAKHSTAN;

⁴Abisheva Zinesh Sadyrovna - Academician of National Academy of Science of Republic Kazakhstan, Doctor of Technical
Sciences, Professor, Director,

MINING AND METALLURGICAL INSTITUTE,

NON-COMMERCIAL JOINT-STOCK COMPANY "KAZAKH NATIONAL RESEARCH UNIVERSITY NAMED AFTER K.I.
SATPAEV",

ALMATY, KAZAKHSTAN

Abstract: in the article methods of obtaining precipitated silicon dioxide ("white soot") from various silicon-containing raw materials are considered. An analysis was made of the use of various reagent precipitants: ammonium nitrate, hydrochloric acid and sulfuric acid, carbon dioxide and sodium bicarbonate during the precipitation of amorphous silicon dioxide. The choice of reagent-precipitant-sulfuric acid is justified. The influence of the sulfuric acid concentration, the temperature and duration of the process, the pH of the precipitation and the drying temperature on the precipitation of silica and the specific surface were studied. The technological regimes of the process of deposition of "white soot" from silicate solutions are selected, in which samples of "white soot" are characterized by the highest specific surface area ~ 300 m²/g.

Keywords: precipitated silicon dioxide, silicate solution, specific surface area, extraction.

УДК 669.779.054.83:546.28`21:548.7

В результате кислотной переработки минерального кремнийсодержащего сырья может образоваться кек, содержащий в своем составе значительное количество кремния. Кремнийсодержащий кек может

являться сырьем для производства осажденного диоксида кремния, поэтому представляют интерес способы его получения.

В настоящее время основными источниками промышленного получения осажденного диоксида кремния являются силикатная глыба, приготовленная сплавлением песка с гидроксидом натрия [1-3]. Сущность получения осажденного диоксида кремния из силикатной глыбы заключается в следующем: глыбу получают сплавлением песка с гидроксидом натрия при 1700°C, затем ее разваривают в автоклаве при высоких температурах и давлении. Полученный раствор силиката натрия разбавляют водой до концентрации 50–60 г/дм³ SiO₂ и отстаивают от взвешенных примесей. Осветленный раствор подвергают карбонизации газом известково-обжиговых печей, содержащих ~ 35 % (вес.) диоксида углерода, при 75–85°C в течение 1,5–2 ч до достижения pH пульпы 9,2–10,6, затем нейтрализуют серной кислотой до pH = 5–6. Все эти операции проводят в аппаратах периодического действия. После завершения процесса осаждения аморфного кремнезема его отфильтровывают, промывают водой и сушат в пламени горелки. Высушенный продукт отделяют от топочных газов на рукавных фильтрах, из которых его затаривают в бумажные мешки.

С целью повышения номенклатуры сырьевых материалов, в способе [4] предлагается использовать в качестве исходного кремнийсодержащего сырья кислую стекловатную горную породу. Горную породу в виде пемзы, обсидиана или перлита, обрабатывают раствором щелочи с получением раствора жидкого стекла, после очистки которого от примесей подвергают обработке минеральной кислотой. Полученный осадок диоксида кремния фильтруют, промывают и сушат. Основной целью являлось повышение чистоты продукта, поэтому размер частиц кремнезема не приводился.

При получении осажденного диоксида кремния помимо чистоты крайне важно выделить высокодисперсный продукт с требуемой удельной поверхностью частиц. При щелочной обработке кремнийсодержащего сырья получают силикатный раствор, из которого осаждают диоксид кремния с применением различных реагентов-осадителей. В работе [5], где в качестве осадителя используют аммиачную селитру 35-50% концентрации, получают диоксид кремния с удельной поверхностью 200 м²/г по адсорбции фенола. В работе [6] раствор жидкого стекла смешивают с водным раствором хлористого кальция, при этом получается суспензия силиката кальция, далее суспензию обрабатывают соляной кислотой с последующим образованием суспензии диоксида кремния. После чего чередованием процессов фильтрации с репульпацией в воде осуществляют нейтрализацию с дальнейшей гидромеханической обработкой суспензии и распылительной сушкой. В результате, увеличиваются насыпная плотность и выход продукта, удельная поверхность получаемого диоксида кремния не обсуждается.

Таким образом, применяемый в промышленности способ получения осажденного диоксида кремния («белой сажи») является энергоемким и трудоемким. Существующие способы переработки природного сырья показывают возможность получения ценного продукта с использованием гидрометаллургических приемов, которые менее энергозатратны и экологически более благоприятны.

Руда месторождения «Кундыбай» [7] является перспективным источником сырья для извлечения редкоземельных металлов и получения осажденного диоксида кремния. В большинстве случаев сырье, содержащее редкоземельные металлы, подвергается комплексной переработке, при этом редкие земли извлекаются попутно.

Растворы силиката натрия, полученные при оптимальных условиях автоклавного выщелачивания кремнийсодержащего кека раствором гидроксида натрия [8], и содержащие 55 г/дм³ SiO₂ и 0,42 г/дм³ Al₂O₃ перед осаждением высокодисперсного диоксида кремния разбавляли водой при соотношении 1:1.

В настоящее время при получении «белой сажи» (БС) промышленным способом [1-3] в качестве осадителей, помимо углекислого газа, применяют серную и соляную кислоты [9]. В ранее проведенных исследованиях [10], при очистке содово-силикатных растворов от алюминия в качестве осадителей использовали углекислый газ и бикарбонат натрия, при этом лучшими показателями характеризовался процесс с использованием углекислого газа. Было установлено, что бикарбонат натрия, образующийся при пропускании углекислого газа через содово-силикатный раствор, при достижении предела своей растворимости (~ 64 г/дм³), выпадая из раствора совместно с «белой сажой», негативно отражается на формировании удельной поверхности осадка.

Одним из широко используемых реагентов-осадителей при получении «белой сажи» является углекислый газ. Однако использование углекислого газа для осаждения может быть целесообразным в производстве, где он образуется как побочный продукт или отход. При выборе реагента-осадителя учитывалась возможность применения реагента, уже имеющегося в разрабатываемой технологии. Исходя из этого, в качестве реагента-осадителя была выбрана серная кислота.

Полученные после автоклавного выщелачивания кремнийсодержащего кека растворы силиката натрия, несмотря на разбавление, имеют повышенное содержание примеси алюминия. Поэтому перед осаждением диоксида кремния силикатные растворы очищали от примеси алюминия. За исключением реагента-осадителя, остальные условия очистки выдерживались при параметрах, рекомендованных при выполнении

работы [10] для очистки содово-силикатных растворов, полученных при переработке фосфорного шлака: температура – 95°C; постоянное перемешивание при добавлении осадителя до pH = 11-11,5 и дальнейшей выдержке в течение 0,5 ч. При этом концентрация серной кислоты поддерживалась такая же, как при дальнейшем осаждении. Добавление серной кислоты в раствор силиката натрия осуществлялось постепенно, по каплям при интенсивности перемешивания $n = 500$ об/мин. После отделения от осадка, содержащего примесь алюминия, из раствора силиката натрия осаждали «белую сажу».

Для определения оптимальных условий осаждения БС из раствора силиката натрия изучены следующие параметры: концентрация осадителя – серной кислоты; температура, продолжительность процесса, pH осаждения и температура сушки.

Влияние концентрации серной кислоты. Раствор силиката натрия после очистки от алюминия нагревали до 30°C и при постоянном перемешивании в него постепенно добавляли раствор серной кислоты с заданной концентрацией до pH = 9-10, затем пульпу продолжали перемешивать со скоростью вращения мешалки 500 об/мин в течение 3 ч. Осаждение БС проводилось с использованием следующих концентраций серной кислоты, %: 10, 20, 30, 40 и 50. Результаты экспериментов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние концентрации серной кислоты на осаждение БС

Концентрация осадителя H ₂ SO ₄ , %	Концентрация SiO ₂ в фильтрате, г/дм ³	Извлечение SiO ₂ , %	Содержание в осадке, %						S, м ² /г
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SO ₄ ²⁻	ппп	
10	1,8	91,5	82,1	0,71	0,22	3,7	0,36	9,3	51
20	3,8	83,6	84,3	0,52	0,13	2,8	0,32	9,7	85
30	4,0	70,9	81,5	0,75	0,14	1,9	0,14	7,1	-
40	2,2	81,5	85,0	0,22	0,12	2,8	0,19	9,4	135
50	6,0	55,1	84,8	0,73	0,14	1,1	0,12	8,6	-

Как видно из таблицы 1, с увеличением концентрации осадителя от 10 до 30% концентрация SiO₂ в фильтрате повышается, а извлечение напротив понижается от 91,5 до 70,9%. При дальнейшем повышении концентрации осадителя до 40% концентрация SiO₂ в фильтрате снижается до 2,2 г/дм³, при этом извлечение SiO₂ в осадок составляет 81,5% и концентрация SiO₂ в осадке имеет максимальное значение – 85%. Понижение степени извлечения SiO₂ в осадок с увеличением концентрации осадителя возможно связано с возрастанием потерь кремния при предварительной очистке силикатного раствора от алюминия.

Удельная поверхность (S) отобранных образцов БС с увеличением концентрации H₂SO₄ повышается и при 40% концентрации осадителя достигает приемлемого уровня – 135 м²/г. Наиболее оптимальной концентрацией осадителя при осаждении БС выбрана 40% H₂SO₄. Дальнейшие исследования проводились с использованием выбранной концентрации осадителя.

Влияние температуры. Из литературы известно [11], что меньшую поверхность осадка (более крупные частицы) можно получить в условиях повышенной растворимости осаждаемого вещества. Чем выше температура раствора, при которой начинают образовываться зародыши, тем меньшее число их образуется, и по мере дальнейшего протекания процесса коллоидный диоксид кремния будет осаждаться на уже имеющихся центрах, что обеспечивает выделение более крупных частиц. Поэтому исследования проводились при температурах не выше 50°C.

Изучение влияния температуры процесса на осаждение БС проводилось при поддержании следующих условий: температура – 25, 30, 40 и 50°C; концентрация осадителя – 40% H₂SO₄; pH осаждения – 9-10; продолжительность – 3ч и скорость перемешивания – 500 об/мин. Результаты экспериментов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Влияние температуры на осаждение БС

Температура, °C	Концентрация SiO ₂ в фильтрате, г/дм ³	Извлечение SiO ₂ , %	Содержание в осадке, %						S, м ² /г
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SO ₄ ²⁻	ппп	
25	1,0	85,0	85,2	0,24	0,23	3,4	0,46	9,2	166
30	2,2	81,5	85,0	0,22	0,12	2,8	0,19	9,4	135
40	2,8	81,8	85,1	0,24	0,08	3,0	0,63	8,7	-
50	2,3	79,0	72,1	0,19	0,07	4,8	0,61	9,2	-

С увеличением температуры процесса степень извлечения SiO₂ в осадок понижается, что может быть связано с обратным частичным растворением более мелких зерен осадка и, как следствие, отражается на удельной поверхности отобранных образцов «белой сажи». При температуре 25°C удельная поверхность

БС выше и составляет 166 м²/г, а при 30°С – 135 м²/г. При температурах от 25 до 40 °С содержание SiO₂ в осадке держится на одном уровне ~85%. Наиболее оптимальной температурой выбрана 25°С, при которой удельная поверхность БС высокая, остаточная концентрация SiO₂ в маточном растворе минимальная, а извлечение в осадок составляет 85%.

Влияние продолжительности процесса. При изучении влияния продолжительности осаждения поддерживались следующие условия: температура – 30°С; концентрация осадителя – 40% H₂SO₄; pH осаждения – 9-10; скорость перемешивания – 500 об/мин и продолжительность – 1, 2 и 3 ч. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.

Таблица 3. Влияние продолжительности процесса на осаждение БС

τ, ч	Концентрация SiO ₂ в фильтрате, г/дм ³	Извлечение SiO ₂ , %	Содержание в осадке, %						S, м ² /г
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SO ₄ ²⁻	ппп	
1	1,6	74,3	64,7	0,19	0,07	3,4	14,15	18,9	-
2	0,9	95,6	85,1	0,34	0,64	3,0	0,89	8,9	149
3	2,2	81,5	85,0	0,22	0,12	2,8	0,19	9,4	135

С увеличением продолжительности процесса осаждения от 1 до 2 ч приводит к значительному повышению извлечения SiO₂ в осадок от 74,3 до 95,6% и содержания SiO₂ от 64,7 до 85,1%. Продолжительность процесса 2 ч также характеризуется минимальным остаточным содержанием SiO₂ в маточном растворе 0,9 г/дм³, что свидетельствует о полноте процесса осаждения. Дальнейшее увеличение длительности процесса осаждения до 3 ч приводит к некоторому снижению извлечения SiO₂ в осадок и увеличению концентрации SiO₂ в растворе, что может быть связано с обратным растворением наиболее мелкой части осадка и уменьшением удельной поверхности БС. Поэтому наиболее оптимальной продолжительностью следует считать 2 ч.

Влияние pH осаждения. Для определения оптимальной pH осаждения БС при проведении опытов поддерживались следующие условия: температура – 30°С; концентрация осадителя – 40% H₂SO₄; продолжительность – 3 ч; скорость перемешивания – 500 об/мин и pH осаждения в интервале 9-10 и 7-8. Полученные результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4. Влияние pH на процесс осаждения БС

pH осаждения	Концентрация SiO ₂ в фильтрате, г/дм ³	Извлечение SiO ₂ , %
7-8	0,5	96,2
9-10	3,7	88,7

Как показывают результаты экспериментов, при pH 7-8 остаточная концентрация SiO₂ в маточном растворе ниже, чем при pH 9-10, что указывает на более полное прохождение процесса.

Температура сушки также оказывает влияние на состав осадков БС. Поэтому осадки, полученные при pH осаждения 7-8 были высушены при температурах 105 и 300°С (таблица 5).

Таблица 5. Состав осадков «белой сажи»

pH осаждения	Температура сушки, °С	Содержание в осадке, %						S, м ² /г
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SO ₄ ²⁻	ппп	
7-8	105	82,1	0,13	0,031	н/о	0,64	9,4	205
	300	87,5	0,04	0,045	н/о	н/о	8,3	333
9-10	300	86,5	0,16	0,032	н/о	0,18	8,4	226

Содержание SiO₂ в осадках, высушенных при 300°С ~87-88%. Удельная поверхность образцов БС, высушенных при 300°С выше, чем при 100°С, что может объясняться уменьшением размера частиц вследствие удаления химически связанной воды. Образцы «белой сажи», полученные при pH осаждения 7-8 и сушке при 300°С характеризуются наиболее высокой удельной поверхностью. Наиболее оптимальной pH осаждения является интервал 7-8, оптимальной температурой сушки выбрана 300°С.

Таким образом, выбраны следующие оптимальные условия процесса осаждения «белой сажи» из растворов силиката натрия: концентрация осадителя – 40% H₂SO₄; температура – 25°С; продолжительность – 2 ч; pH осаждения – 7-8 и температура сушки – 300°С.

Работа выполнена по гранту № 1524/ГФ4 Министерства образования и науки Республики Казахстан

Список литературы / References

1. *Fathi Habashi*. Handbook of Extractive Metallurgy, WILEY-VCH, Heidelberg, Germany, 1984. Vol. 4. P. 584-660. 161 Handbook of Extractive Metallurgy. Edited by Fathi Habashi. WILEY-VCH. Heidelberg, Germany, 1984. Vol. 4. P. 584-660.
2. *Некрасов Б.В.* Курс общей химии. М., 1952. 970 с.
3. *Рыдник В.Л., Чернега Л.Г.* Техничко-экономическое сравнение методов получения белой сажи // Труды НИОХИМ, 1963. Т. 15. С. 110-119.
4. *А.С. 1791382 СССР А1. С 01 В 33/12.* Способ получения диоксида кремния / Баграмян В.В., Саркисян А.А., Папикян С.С., Мелконян Г.С., Наседкин В.В., Гараев А.М., Лукашов В.И., Шевчук В.Д., Зеленский И.Г.. Оpubл. 30.01.93. Бюл. № 4.
5. *А.С. 345763 СССР С 01 В 33/12.* Способ получения белой сажи / Илясов А.И., Попляков Е.П., Соболев В.Ф.. Оpubл. 30.01.78. Бюл. № 4.
6. *А.С. 1321676 СССР С 01 В 33/12.* Способ получения тонкодисперсной кремниевой кислоты / Лебедеико Ю.П., Заикин А.П., Семке А.В., Крупенко А.Д., Якимцев В.В. Оpubл. 07.07.87. Бюл. № 25.
7. *Каршигина З.Б., Бочевская Е.Г., Абишева З.С., Загородняя А.Н.* Полиметаллические руды Кундыбайского месторождения как перспективный источник сырья для получения редких металлов и кремния // Матер. междунар. XIII Байконуровских чтений «О.А. Байконуров и развитие современной горной науки, экономики и образования Казахстана», Жезказган, 2013. С. 223–224.
8. *Каршигина З.Б.* Комплексная переработка кремнийсодержащих минеральных и техногенных образований с получением осажденного диоксида кремния и извлечением редкоземельных металлов. Дисс....доктор философии. Алматы, 2016. 147 с.
9. *Vachman W., Behre J., Blankenstein P.* // Kolloid zeitschrift, 1931. BD 56. № 3. P. 384-389; 1932. BD 57. № 1. P. 64–80.
10. Разработка технологии получения осажденного диоксида кремния («белой сажи») из отходов фосфорного производства: отчет о НИР / ЦНЗМО МОН РК. Алматы, 2008. 88 с. Проект МНТЦ К–925.
11. *Вольдман Г.М., Зеликман А.Н.* Теория гидрометаллургических процессов: учеб. пособие для вузов. М.: Интермет Инжиниринг, 2003. 464 с.