

УДК 661.683.3+666.189.3

**И. М. Терещенко, О. Б. Дормешкин, А. П. Кравчук, Б. П. Жих**  
Белорусский государственный технологический университет

### **ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КРЕМНЕГЕЛЯ В МНОГОТОННАЖНЫХ ПРОИЗВОДСТВАХ**

Разработаны эффективные одностадийные технологии переработки кремнегеля – отхода многотоннажного производства  $AlF_3$  для производства жидкого стекла с модулем 1,5–3,0 и гранулированных вспененных материалов, что позволяет решить проблему утилизации кремнегеля, сократить количество и длительность производственных стадий, существенно снизить себестоимость получаемых продуктов.

Инновационная технология получения жидкого стекла на основе кремнегеля предусматривает прямое растворение кремнезема едким натром при атмосферном давлении и температуре около  $95^\circ C$ , что позволяет получить щелочесиликатные растворы с силикатным модулем 1,5–2,9. Отличительной особенностью разрабатываемой технологии является использование влажного кремнегеля (влажность 60–65%) без подсушивания. Установлено, что кремнезем следует предварительно активировать механическим способом. В результате резко возрастает реакционная способность кремнезема, снижаются технологические параметры синтеза силикатов (давление и температура), нейтрализуется вредное влияние примесных компонентов на качество продукта. Экономическая целесообразность использования предлагаемой технологии для получения жидкого стекла взамен традиционной автоклавной подтверждена расчетами.

На основе механически активированного кремнегеля также синтезированы силикаты щелочных металлов с модулем более 4 – граничного значения между растворимыми и нерастворимыми силикатами (полисиликатами). Определены оптимальные температурно-временные параметры вспенивания полисиликатов, обеспечивающие получение водостойких гранулированных материалов с плотностью  $200 \text{ кг/м}^3$ .

**Ключевые слова:** кремнегель, жидкое стекло, гранулированные вспененные материалы, силикатный модуль, механоактивация, влажность, плотность насыпная.

**I. M. Tereshchenko, O. B. Dormeshkin, A. P. Kravchuk, B. P. Zhikh**  
Belarusian State Technological University

### **PROBLEMS AND PERSPECTIVES OF SILICA GEL USING IN THE LARGE-TONNAGE PRODUCTIONS**

The effective one-stage recycling technologies of silica gel – the waste large-tonnage production of  $AlF_3$  are developed for production of liquid glass with the module 1.5–3.0 and granulated foamed materials, that allows solving the problems of the silica gel utilization, reducing a number and duration of the production stages, the cost of received products production.

The innovative technology of liquid glass production on the base of silica gel provides direct dissolution of silica by caustic soda at atmospheric pressure and temperature about  $95^\circ C$ , which makes it possible to obtain alkali-silicate solutions with silicate modulus 1.5–2.9. The distinctive feature of the developed technology is using of wet silica gel (humidity 60–65%) without drying. It has been established that silica has to be pre-activated mechanically. As a result, reactivity of silica sharply increases, the technological parameters of silicate synthesis (pressure and temperature) decrease, and harmful influence of impurity components on the quality of product is neutralized. The economic feasibility of proposed technology using for the liquid glass production instead of the traditional autoclave is confirmed by calculations.

Alkali metal silicates with the module more than 4 – boundary value between soluble and insoluble silicates (polysilicates) are also synthesized on the basis of mechanically activated silica gel. The optimal temperature and time parameters of polysilicates foaming, ensuring the production of water-resistant granular materials with density  $200 \text{ kg/m}^3$  are determined.

**Keywords:** silica gel, liquid glass, granular foamed materials, silicate module, mechanoactivation, moisture, bulk density.

**Введение.** Кремнегель – порошкообразный отход производства минеральных удобрений и фтористых солей, широко используемых в промышленности. По данным регламентов дей-

ствующих производств ОАО «Гомельский химический завод» и АО «Апатит», получение 1 т основного продукта приводит к образованию от 1,2 до 1,8 т гидратированного аморфного крем-

незема с влажностью 60–65%. После отделения на вакуум-фильтрах и промывки водой кремнегель вывозится в отвалы. Только на российских заводах ежемесячно в отвалы направляется свыше 45,0 тыс. т отхода, аналогичные производства действуют в Республике Беларусь, Прибалтике и Украине.

Основным компонентом кремнегеля является аморфный кремнезем, который характеризуется высокой дисперсностью, что позволяет ему активно взаимодействовать со щелочами с образованием гидратированных силикатов. Эту способность целесообразно использовать, например, для производства гранулированного пеностекла по низкотемпературной технологии (вспенивание ниже 400°C) либо жидкого стекла по безавтоклавному одностадийному способу. Многоотонность указанных производств обеспечивает возможность полной переработки техногенного сырья, что позволит решить проблемы утилизации кремнеземсодержащего отхода, образующегося в значительных количествах, улучшить экологическую ситуацию в регионах и обеспечить сбережение сырьевых ресурсов.

Следует отметить, что попытки промышленного использования кремнегеля для получения на его основе различных продуктов предпринимались неоднократно, однако эффективной технологии его переработки до сих пор не создано.

Анализ данных литературы и промышленной практики позволяет выделить два основных фактора, обуславливающих громоздкость и неэкономичность предложенных технологических схем переработки кремнегеля.

Во-первых, высокая влажность исходного кремнегеля приводит к выделению огромного количества воды при его переработке и, соответственно, усложнению технологии, к тому же образуются фторсодержащие сточные воды. Предварительное же обезвоживание кремнегеля путем термической обработки, реализованное в условиях Гомельского химического завода, привело к потере интереса к получаемому продукту («азросилу») из-за его высокой стоимости.

Во-вторых, наличие в кремнегеле примесей в виде соединений алюминия и фтора, что, по многочисленным данным, осложняет процесс его переработки, препятствуя растворению кремнезема в щелочном растворе. Как правило, с целью нейтрализации влияния примесей прибегают к термической обработке кремнегеля кислотными либо щелочными реагентами. Так, авторами [1] и в результате исследований установлено, что предварительно очищенный кремнегель полностью растворяется в NaOH при

атмосферном давлении и температуре менее 100°C в течение 60 мин. При содержании примесей около 3 мас. % степень растворения кремнезема составляет 65% при температуре синтеза 140°C в автоклаве. Исходный кремнегель (до очистки) даже в автоклаве не растворяется в NaOH.

Таким образом, кремнегель может выступать в роли техногенного кремнеземсодержащего сырья, однако содержание примесных компонентов в нем должно быть строго ограничено, что достигается дополнительной отмывкой и (или) термохимической обработкой, а это приводит к усложнению технологических схем и тормозит решение проблемы утилизации кремнегеля.

Обращает на себя внимание тот факт, что схожие проблемы имеют место при использовании природного кремнеземистого сырья – диатомитов для получения гранулированного пеностекла по технологии прямого растворения породы в щелочи [2]. Реакция кремнезема и NaOH практически не протекает при использовании исходного диатомита с влажностью около 35–40%. После сушки породы в барабанных сушилках проблемы синтеза щелочных силикатов исчезают, несмотря на большее содержание примесных компонентов в природном сырье в сравнении с кремнегелем.

**Основная часть.** В связи с этим проведена экспериментальная проверка влияния сушки кремнегеля на синтез силикатов натрия. Использовался кремнегель ОАО «Гомельский химический завод» с содержанием 4,4 мас. %  $Al_2O_3$ , высушенный до влажности 20%. В ходе эксперимента для низкомодульных композиций ( $M = 1,5–3,0$ ) достигнуто полное растворение кремнегеля при нагреве до 90°C и атмосферном давлении за 35–40 мин. Таким образом, примесные компоненты кремнегеля конечно оказывают влияние на синтез щелочных силикатов, однако большее значение имеет химическая активность самого кремнезема в сырье.

Согласно литературным данным, водные дисперсии кремнезема характеризуются формированием молекулярно-сольватных оболочек вокруг твердых частиц. Строение мицеллы  $SiO_2$  включает ядро из тетраэдров  $[SiO_4]^-$ , слой потенциалоопределяющих ионов  $n \cdot HSiO^-$ , адсорбированный слой Штерна, в котором находятся ионы  $H^+$  и примесные ионы, наконец, диффузный слой Гуи. В концентрированных дисперсиях, к которым, безусловно, относится кремнегель, вся вода (60–65%) находится в связанном состоянии, что обусловлено формированием молекулярно-сольватных слоев с различной степенью связанности с поверхностью частиц  $SiO_2$ .

Мицеллярная структура и значительная толщина водных оболочек экранируют поверхность кремнеземистых частиц от воздействия ионов  $\text{OH}^-$  щелочи, обуславливая пассивное состояние кремнезема. Кроме того, как показали экспериментальные исследования, следует учитывать высокую степень агрегации твердых частиц кремнегеля, что обусловлено технологическими причинами (история кремнегеля). Кремнезем как в исходном природном, так и в техногенном сырье находится в пассивном состоянии, его следует предварительно активировать. Однако осуществлять это следует не химической либо термической активацией, которая приводит к технологическим проблемам, описанным выше, а механической, поскольку стадия механоактивации без проблем вписывается в технологические схемы многотоннажных производств и не требует значительных затрат энергии.

В лабораторных условиях отработаны параметры процесса механоактивации кремнегеля производства ОАО «Гомельский химический завод». Ниже приведено описание изменений, происходящих в кремнегеле в ходе его механоактивации, а также связанных с ними технологических выгод.

Переход значительной части связанной воды в свободное состояние (46–48%) приводит к необратимому изменению агрегатного состояния кремнегеля – от порошкообразного к высокотекучей суспензии. При отстаивании суспензии имеет место седиментация твердых частиц, ее осветление, постепенное уплотнение осадка. При легком перемешивании суспензия стабильна в течение длительного времени.

В итоге появляется возможность регулирования влажности суспензии кремнегеля путем удаления значительной части воды без существенных материальных и энергетических затрат, например, декантацией суспензии.

Изменяются поверхностные свойства твердых частиц кремнегеля, что приводит к существенному изменению структуры мицелл, а также степени связности воды с твердой поверхностью. Это подтверждается кривыми дегидратации исходного и активированного кремнегеля, приведенными на рис. 1.

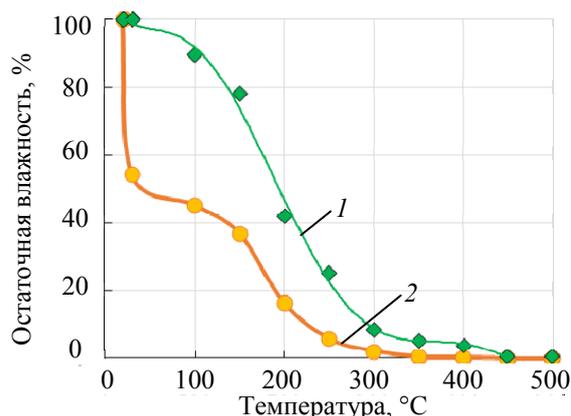


Рис. 1. Изменение влажности кремнегеля при термообработке:  
1 – исходный кремнегель;  
2 – кремнегель после механоактивации

Помимо выделения свободной воды, отмечается более высокая динамика его дегидратации в интервале 100–350°C, что указывает на ослабление степени связности водных оболочек с ядром частиц, несмотря на снижение их толщины. Предположительно, это может быть связано с уменьшением количества силанольных групп на поверхности (диссоциация), способных к образованию водородных связей с молекулами воды.

При механоактивации также происходит разрушение агломератов кремнеземистых частиц в кремнегеле. На рис. 2 и в таблице представлены результаты определения гранулометрического состава кремнегеля методом лазерного дисперсионного анализа на приборе «Analysette 22» при различной продолжительности механоактивации.

Как следует из приведенных данных, исходный кремнегель представлен агрегатами из мелких частиц размером 10–90 мкм, причем содержание частиц размером менее 10 мкм составляет около 30%. Характер диспергации частиц кремнегеля показывает, что сообщаемая в ходе механоактивации энергия расходуется в основном на разрушение агрегатов и частиц, отчасти – на формирование «активной» поверхности частиц за счет разрыва силоксановых связей, разрыхления поверхностных слоев частиц.

#### Содержание частиц в кремнегеле

Время механоактивации кремнегеля, ч	Содержание частиц, %				
	<2 мкм	2–5 мкм	5–10 мкм	10–50 мкм	>50 мкм
Исходный	5,71	16,51	10,51	51,66	15,61
1	10,89	22,74	25,6	35,6	5,17
2	18,9	40,99	30,78	9,33	–
5	24,92	46,73	28,06	0,29	–

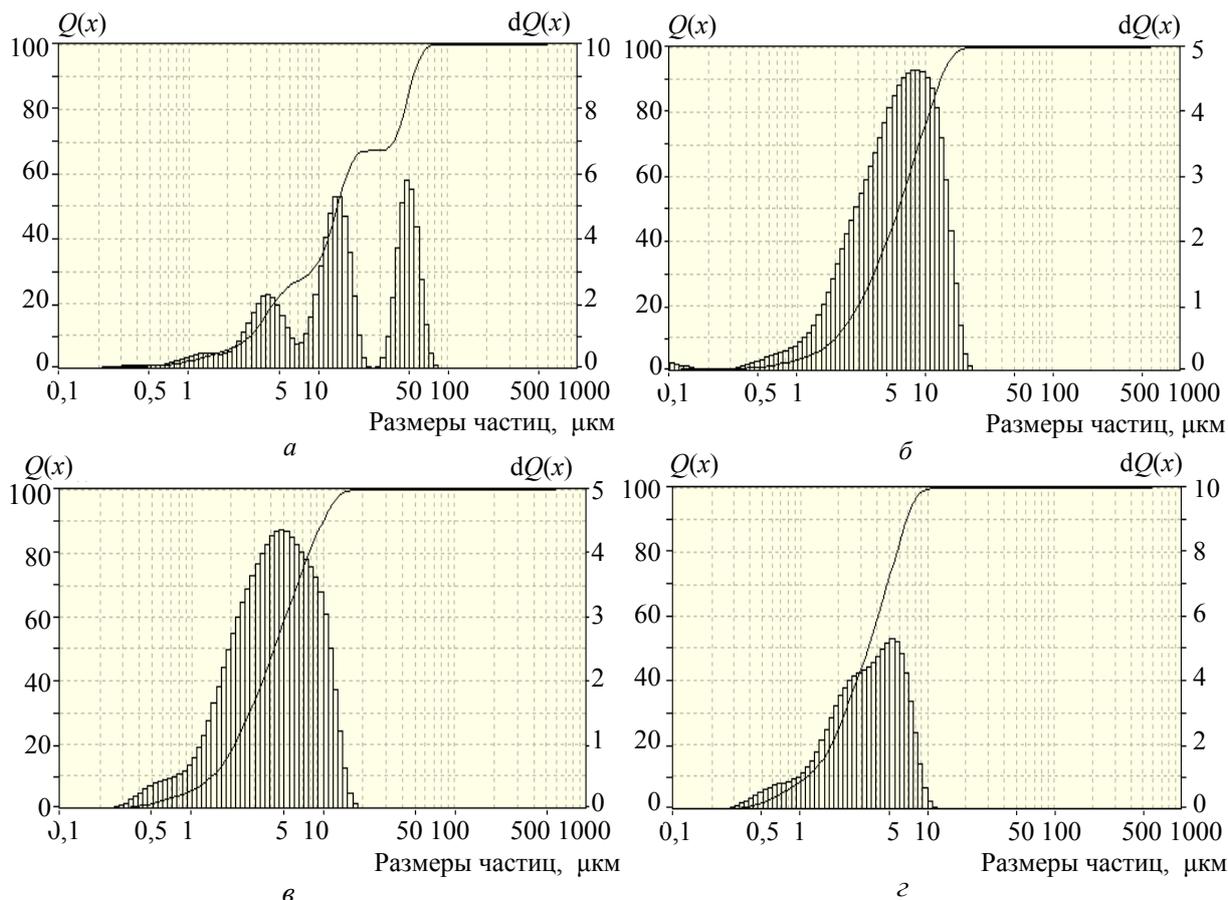
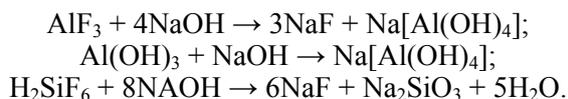


Рис. 2. Гранулометрический состав исходного кремнегеля (а) и при разном времени механоактивации, ч: б – 1; в – 2; г – 5

В итоге резко возрастает межфазная поверхность в системе кремнегель – вода, растет количество реакционных центров на поверхности частиц. Это приводит к переходу кремнеземистых частиц из пассивного состояния в химически активное.

Как видно из приведенных данных, при измельчении кремнегеля в течение 2 ч достигается содержание частиц размером менее 10 мкм около 90%, что обеспечивает его высокую реакционную способность.

Исчезает проблема торможения процесса растворения  $\text{SiO}_2$  кремнегеля в щелочном растворе. Примесные компоненты, содержащиеся в исходном кремнегеле ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AlF}_3$  и  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ), активно реагируют с  $\text{NaOH}$  предположительно по следующим схемам:



Это подтверждается тем, что расчетные данные по расходу  $\text{NaOH}$  на формирование полисиликата с заданным модулем и на реакции с примесными компонентами согласуются с экс-

периментально определяемым расходом  $\text{NaOH}$  на реакции в системе кремнегель –  $\text{NaOH}$  –  $\text{H}_2\text{O}$ . Что же касается динамики химического взаимодействия механоактивированного кремнегеля с  $\text{NaOH}$ , то она лучше всего характеризуется следующим примером: полное растворение кремнезема в щелочи достигается за 25–30 мин при атмосферном давлении и температуре около  $95^\circ\text{C}$  (при заданном модуле смеси 2,5).

Перечисленные явления в ходе механоактивации кремнегеля в итоге приводят к существенному росту реакционной способности кремнезема, снижению уровня технологических параметров синтеза силикатов (давление и температура), нейтрализуют вредное влияние примесных компонентов. Это позволяет перейти к разработке промышленных вариантов эффективных технологий производства многотоннажных продуктов на его основе, а именно растворимых силикатов щелочных металлов с модулем 1,5–3,0, а также нерастворимых полисиликатов с модулем 4,5–6,5.

На рис. 3 приведена функциональная блок-схема получения жидкого стекла на основе кремнегеля одностадийным безавтоклавным способом.

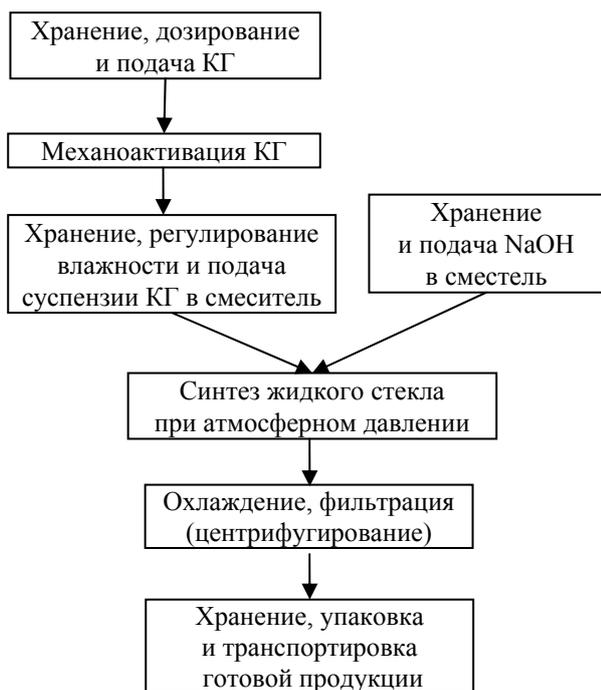


Рис. 3. Функциональная блок-схема получения жидкого стекла на основе активированного кремнегеля

Для получения щелочесиликатных растворов с силикатным модулем 1,5–2,9 предусматривается прямое растворение кремнезема едким натром при атмосферном давлении и температуре менее 100°C. Используется влажный кремнегель без подсушивания (влажность 60–65%). Отделяемая в ходе активации вода является средой, в которой осуществляется синтез – щелочной компонент вводится в реактор в сухом состоянии, что упрощает технологический процесс. Регулирование влажности реакционной смеси осуществляется декантацией воды из активированной суспензии либо введением небольшого количества в случае нехватки.

Предложенная технология выгодно отличается от традиционной двухстадийной, включающей следующие стадии: прием и подготовку

сырьевых материалов (кварцевого песка, соды кальцинированной), варка в стекловаренной печи, выработка, охлаждение и автоклавное растворение силикатной глыбы в воде, отстаивание, хранение и фасовка продукта. Основные недостатки двухстадийной технологии: высокая энергоемкость (250–350 кг усл. топлива), использование сложного технологического оборудования, наличие выбросов в атмосферу оксидов серы, углерода, оксидов азота и шламовых отходов.

Проведенные экономические расчеты показывают, что цеховая себестоимость жидкого стекла, получаемого по технологии, составляет 162,6 руб./т против 350 руб./т жидкого стекла, получаемого Домановским ПТК.

Кроме того, на основе активированного кремнегеля возможно получение силикатов щелочных металлов с модулем более 4 – граничного значения между растворимыми и нерастворимыми силикатами (полисиликатами). Получены натриевые силикаты с модулем до 7,3, которые вспениваются при температурах 300–400°C, что позволяет их использовать для получения водостойких гранулированных материалов с плотностью 200 кг/м<sup>3</sup>.

**Заключение.** Таким образом, разработаны промышленные варианты технологий получения как растворимых (силикатный модуль  $M = 1,5–2,8$ ), так и нерастворимых ( $M = 4,2–7,3$ ) щелочных силикатов на основе активированного кремнегеля. Механическая активация кремнегеля позволяет регулировать водный баланс процессов синтеза щелочных силикатов, полностью устраняя основные проблемы, препятствующие его использованию в многотоннажных производствах, что создает предпосылки для получения на его основе важных в техническом отношении продуктов: жидкого стекла, вспененных гранулированных теплоизоляционных материалов и белой сажи по энергоэффективному, одностадийному, с замкнутым циклом, экологически чистым технологиям.

### Литература

1. Мурашкевич А. Н., Жарский И. М. Кремнийсодержащие продукты комплексной переработки фосфатного сырья. Минск: БГТУ, 2002. 386 с.
2. Эйне И. А., Хвастухин Ю. И. Кремнезит – новый энерго- и ресурсосберегающий строительный материал // Экотехнологии и ресурсосбережение. 2000. № 5. С. 13–18.

### References

1. Murashkevich A. N., Zharskiy I. M. *Kremniysoderzhashchiye produkty kompleksnoy pererabotki fosfatnogo syr'ya* [Silicon-containing products of phosphate raw materials complex processing]. Minsk, BSTU, Publ., 2002. 386 p.
2. Eyne I. A., Khvastukhin Yu. I. Kremnesit – new energy- and resource-saving building material. *Ekotekhnologii i resursosberezheniye* [Ecotechnology and resource-saving], 2000, no. 5, pp. 13–18 (In Russian).

### Информация об авторах

**Терешенко Игорь Михайлович** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tereschenko@belstu.by

**Дормешкин Олег Борисович** – доктор технических наук, профессор, проректор по научной работе. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

**Кравчук Александр Петрович** – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kravchuk@belstu.by

**Жих Божена Петровна** – аспирант кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: bozhena@belstu.by

### Information about the authors

**Tereshchenko Igor Mikhaylovich** – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tereschenko@belstu.by

**Dormeshkin Oleg Borisovich** – DSc (Engineering), Professor, Vice-Rector for research. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

**Kravchuk Aleksandr Petrovich** – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kravchuk@belstu.by

**Zhikh Bozhena Petrovna** – PhD student, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bozhena@belstu.by