

УТИЛИЗАЦИЯ КРЕМНЕГЕЛЯ: ПРОБЛЕМЫ И ИХ РЕШЕНИЕ

Терещенко И.М., Войтов И.В., Шетько С.В.

БГТУ, г. Минск, Республика Беларусь

+375 29 751-13-56

Как показали исследования, проведенные в условиях БГТУ, кремнегель - многотоннажный отход химических производств - следует рассматривать как перспективное кремнеземистое сырье для производства растворимых и нерастворимых силикатов. К его достоинствам относятся: высокое содержание аморфного SiO_2 до 96%; дисперсность, поскольку доминирующей фракцией в его суспензиях являются частицы диаметром 20-50 мкм; стабильность химического состава; значимые объемы, что позволяет организовать на его основе такие многотоннажные производства, как получение жидкого стекла, гранулированных стекловидных теплоизоляционных материалов с кажущейся плотностью менее 200 кг/м^3 , так называемой «белой сажи» – нанодисперсного кремнезема с удельной поверхностью $150 - 270 \text{ м}^2/\text{г}$.

Кремнегель является отходом ряда химических производств, например, фторидов. По данным регламентов, действующих на предприятиях химической отрасли, получение одной тонны основного продукта (например AlF_3) сопровождается образованием 1,3-1,8 т гидратированного аморфного кремнезема. После отделения от основного продукта кремнегель промывается и обезвоживается на вакуум-фильтрах и вывозится в отвалы в виде рыхлого плохого сыпучего порошка [1]. Только на российских заводах ежемесячно образуется свыше 50000 тонн отвального продукта, аналогичные производства функционируют в Беларуси, Литве, Украине.

Следует заметить, что попытки утилизации кремнегеля предпринимались неоднократно, однако эффективных технологий его переработки до сих пор не предложено. Анализ данных литературы и промышленной практики позволил выделить три фактора, которые обуславливают громоздкость и неэффективность предложенных технологий его утилизации: а) пастообразное состояние. Для синтеза силикатов на основе кремнегеля его следует перевести в состояние суспензии без дополнительного введения воды; б) высокое водосодержание кремнегеля (до 70%), попытки термического обезвоживания кремнегеля требуют больших затрат энергии (до 850 кВт-ч/т), что приводит к потере экономической эффективности многотоннажных технологий на его основе; в) негативное влияние примесей кремнегеля (соединений алюминия и фтора) на синтез силикатов щелочных металлов.

В большинстве публикаций [2,3] последняя причина ставится во главу угла. Для ее устранения предлагаются либо многократная промывка либо термохимическая обработка кремнегеля, что приводит к большим затратам; образованию фторсодержащих сточных вод, требующих утилизации; загромождению технологической схемы.

На кафедре технологии стекла и керамики разработаны одностадийные ресурсо-и энергосберегающие технологии получения растворимых (с силикатным модулем M до 3,5) и нерастворимых ($M > 4$) силикатов щелочных металлов на основе кремнегеля, центральным звеном которого является его предварительная активация [4]. Данная стадия хорошо вписывается в технологический процесс получения силикатов, не требует сложного оборудования и больших затрат (расход энергии на активацию около 16 кВт-ч/т). Важно, что в ходе данной стадии решаются все проблемы кремнегеля, а также: происходит изменение агрегатного состояния (разжижение) за счет перехода части связанной воды в свободную с получением стабильной суспензии, которая может долго сохраняться при легком перемешивании. Избыточная влага может быть удалена после отстаивания суспензии (декантация). Резко повышается химическая активность кремнезема за счет перестройки водных оболочек его частиц, разрушения их агрегатов, увеличения поверхностей контакта с реагентами.

В итоге реакция кремнегеля с едким натром при атмосферном давлении и температуре

90-95 °С протекает полностью и завершается в течении 25-45 мин в зависимости от силикатного модуля смеси.

Ниже приведены характеристики трех продуктов, полученных на основе кремнегеля и обеспечивающих полное вовлечение его в оборот:

1. Получение жидкого стекла с силикатным модулем 2,0—3,2 по одностадийной безавтоклавной технологии. Температура синтеза 95–98 °С, давление атмосферное.

Качество произведенного по данной технологии жидкого стекла характеризуется следующими показателями: выход готового продукта по SiO_2 - не менее 98 %; силикатный модуль - 2,0-3,2; плотность, г/см^3 - 1,26-1,55; массовая доля SiO_2 - 22,0-36,8; массовая доля Na_2O - 7,8-13,9; выпадение осадка при хранении - менее 1 %.

Основные преимущества данной технологии, в сравнении с традиционной дуплекс-технологией, заключаются в снижении материальных и, особенно, энергетических затрат на производство жидкого стекла, упрощение технологической схемы, отказ от использования сложного технологического оборудования, а также отсутствие выбросов в окружающую среду. Энергозатраты на производство 1 т продукта снижается в 7-8 раз.

2. Получение гранулированных вспененных материалов на основе кремнегеля.

По технологии прямого химического синтеза гидросиликатов щелочных металлов на основе аморфного кремнеземистого сырья, с последующим их вспениванием и остеклованием при термической обработке получены вспененные гранулированные материалы с ячеистой структурой (пеностекло). При этом синтезированные на начальной стадии гидратированные (нерастворимые) полисиликаты натрия гранулируются, а затем переводятся в пиропластическое состояние и вспениваются в ходе единственной термообработки. В данном случае реализуется гидратный механизм вспенивания парами воды, выделяющимися из гидрогеля. Одновременно со вспениванием осуществляется остекловывание материала. Полученное гранулированное пеностекло обладает следующими характеристиками: насыпная плотность (в зависимости от размера гранул) 150-250 кг/м^3 ; теплопроводность ($\lambda=0,055-0,065$ Вт/м·К); паропроницаемость ($\kappa=0,11-0,12$ $\text{м}^2/\text{м}^3\cdot\text{Па}$); температура применения от - 200 до 700 °С; прочность на сжатие в цилиндре 0,5-1,2 МПа; водостойкость (потери массы при кипячении в течение 1 ч) 2-3 %; морозостойкость - более 35 циклов.

3. Нанодисперсный диоксид кремния (белая сажа). На основе предварительно синтезированного из кремнегеля жидкого стекла получен нанодисперсный SiO_2 способом осаждения сильной кислотой (H_2SO_4). В лабораторных условиях отработаны параметры технологии, обеспечивающие следующие свойства конечного продукта: удельная поверхность по БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$ – 150–270; сорбционный объем, $\text{см}^3/\text{г}$ – 0,55–0,72; содержание SiO_2 – 97–98 %; насыпная плотность, кг/м^3 – 130–150.

Список литературы.

- [1] ТУ 2123-009-70864601-2009. Кремнегель. Технические условия. Введ. 22.07.2009. М.:Стандартинформ, 2009 .
- [2] *Sivaprasada Rao C.* Utilisation of waste silica from phosphatic fertilizer plant // Chem. And Petrochem. J. - 1981/ Vol. 12, №4. - P. 31-32
- [3] *Мурашкевич А. Н, Жарский И. М.* Кремнийсодержащие продукты комплексной переработки фосфатного сырья. Минск, БГТУ, 2002, 390 с.
- [4] Проблемы и перспективы использования кремнегеля в многотоннажных производствах / И. М. Терещенко [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. - Минск: БГТУ, 2018. - X» 2 (211). - С. 126-131.