

В. В. Заранский, аспирант; М. И. Кузьменков, профессор

ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА ИЗ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ГИДРАТИРОВАННЫХ СИЛИКАТОВ НАТРИЯ НА ЕГО ОСНОВЕ

The influence of various parameters on synthesis of a liquid glass by a «wet» method is investigated. The optimum technological mode of manufacture of a liquid glass is established.

В последнее время в ряде зарубежных стран (Голландия, Германия, США, Чехия, Индия) начали производиться гидратированные силикатные порошки (ГСП). Они появились на смену жидким стеклам, которые обладают целым комплексом недостатков: склонностью к замерзанию, потере эксплуатационных свойств, короткими сроками хранения. ГСП широко используются в тех отраслях промышленности, где традиционно применяют жидкое стекло. Также следует учитывать, что для новых областей применения (производство сухих строительных смесей, фасадных красок, огнеупорных и кислотоупорных цементов, синтетических моющих средств), как следует из зарубежного опыта, приемлемым является именно порошкообразный продукт.

В Беларуси, как и в других странах СНГ, единственным продуктом, имеющимся на рынке щелочных силикатов, на сегодняшний день остается жидкое стекло, несмотря на то, что его использование далеко не всегда целесообразно экономически и не всегда технологично. Поэтому в развитых европейских странах примерно половина жидких стекол выпускается в порошкообразном виде.

В настоящее время основное количество жидких стекол производится в странах СНГ из силикат-глыбы. Однако в связи с постоянным подорожанием углеводородного топлива этот способ производства становится все более энергозатратным. По этой причине в последнее время все больше внимания уделяют производству жидкого стекла путем растворения кремнеземистого сырья в щелочных реагентах (каустической соде). Однако экономичность этого способа буквально в последние годы стала снижаться из-за резкого повышения цен на каустическую соду. В этой связи перспективным является использование техногенных продуктов для получения каустической соды, к числу которых относится содовый плав, способный быть одним из основных компонентов для получения каустической соды по известковому методу.

Содовый плав является отходом производства капролактама ОАО «ГродноАзот». Содовый плав представляет собой мелкокристаллический порошок светло-серого цвета

с удельным весом $2,55 \text{ г/см}^3$. Химический состав содового плава представлен в табл. 1.

Таблица 1
Химический состав содового плава

Определяемый компонент	Содержание, мас.%
1. П.п.п.	2.94
2. NaOH	7.70
3. Na ₂ CO ₃	88.40
4. Fe ₂ O ₃	0.014
5. Cr ₂ O ₃	0.045
6. ZnO	0.009
7. MgO	0.033
8. CaO	0.22
9. Cl ⁻	0.08
10. SO ₄ ²⁺	0.03
11. Co ²⁺	0.00008

Раствор каустической соды получали известковым способом, который основан на каустификации карбоната натрия известью или известковым молоком.

Содовый плав растворяли в воде при температуре 35°C, поскольку именно при данной температуре достигается максимальная степень растворения.

Концентрация Na₂CO₃ изменялась от 5 до 23 мас.%, так как при увеличении данной концентрации выше указанной степень каустификации понижается [2]. Наоборот, при понижении концентрации кальцинированной соды в исходном растворе степень каустификации повышается. Однако вместе с этим возрастает также удельное содержание воды (на 1 кг твердого NaOH) в каустифицированном растворе.

Процесс каустификации вели при температуре 98–100°C, что обеспечивало достаточно высокую скорость протекания процесса. Кроме того, увеличение температуры способствовало образованию крупнокристаллического осадка CaCO₃ и облегчало его отделение от щелочного раствора при дальнейшем центрифугировании. Полученный раствор упаривали до 40%-ной концентрации по NaOH и использовали для получения жидкого стекла.

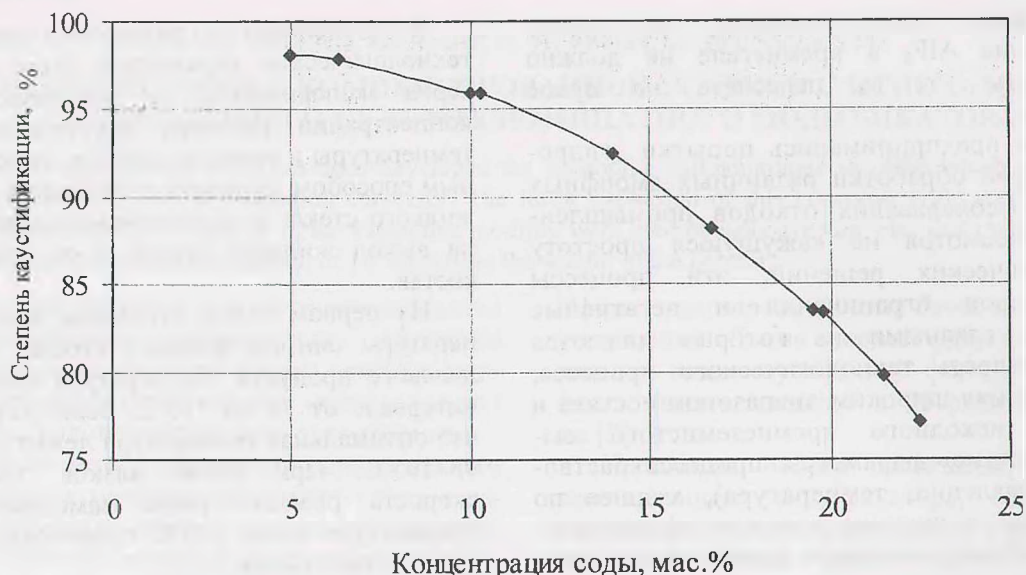


Рис. 1. Влияние концентрации раствора Na_2CO_3 на степень каустификации

Влияние концентрации раствора Na_2CO_3 на степень каустификации при 20%-ном избытке CaO представлено на рис. 1.

Влияние избытка CaO , температуры, продолжительности перемешивания на степень каустификации представлено в табл. 2.

В качестве кремнеземсодержащего компонента для получения жидкого стекла традиционно используется в основном кварцевый песок, который химически довольно инертен к действию щелочи, что приводит к увеличению продолжительности синтеза.

Особенность разрабатываемого способа является использование в качестве кремнеземсодержащего компонента – кремнегеля, являющегося отходом производства фторида алюминия на ОАО «Гомельский химический завод». Кремнегель представляет собой полутекучую массу влажностью 60–80%; обладает тиксотропными свойствами. По гранулометрическому составу это полидисперсный продукт, представленный достаточно рыхлыми вторичными агрегатами частиц крупностью 0,4–120 мкм с преимущественной фракцией 23–56 мкм. Этот продукт обладает высокой степенью белизны.

Таблица 2

Влияние избытка CaO , температуры и продолжительности перемешивания на степень каустификации

Температура, °С	Концентрация Na_2CO_3 в исходном растворе, %	Избыток CaO , %	Состав конечного раствора, %		Степень каустификации, %
			Na_2CO_3	NaOH	
Влияние избытка CaO					
100	13,26	5	0,78	9,74	94,1
100	13,27	10	0,76	9,76	94,3
100	13,28	40	0,78	9,75	94,2
Влияние температуры					
100	10,18	20	0,32	7,64	96,9
90	10,17	20	0,33	7,65	96,8
80	10,15	20	0,29	7,64	97,1
100	19,56	20	3,16	13,02	84,5
90	19,52	20	3,10	13,03	84,8
80	19,60	20	3,13	13,06	84,6
Влияние продолжительности перемешивания					
100*	13,26	5	0,78	9,74	94,1
100**	13,27	5	0,77	9,75	94,2
100***	13,35	5	0,75	9,83	94,4

* 1 час; ** 2 часа; *** 3 часа

Согласно технологическому регламенту содержание AlF_3 в кремнегеле не должно превышать 7% (в пересчете на сухое вещество).

Ранее предпринимались попытки гидрохимической обработки различных аморфных кремнеземсодержащих отходов промышленности. Несмотря на кажущуюся простоту технологических решений, эти процессы имели свои ограничения и негативные стороны, главными из которых являются нестабильность технологического процесса, определяемая широким диапазоном состава и свойств исходного кремнеземистого сырья, «жесткие» параметры процесса растворения (давление, температура), худшее по сравнению с жидким стеклом из силикат-глыбы качество целевого продукта, большое количество отходов, дефицит едкой щелочи, сложность получения высокомолекулярных стекол [2, 3].

Получение жидкого стекла включало следующие стадии:

– приготовление 40%-ного раствора каустической соды;

– приготовление сырьевой суспензии путем смешения 40%-ного раствора гидроксида натрия и кремнегеля;

– синтез жидкого стекла при температуре 75–110°C в течение 85–100 мин при постоянном перемешивании.

После прекращения гидротермальной обработки раствор жидкого стекла подавали на фильтрацию. Полученная суспензия фильтровалась на бумажном фильтре при атмосферном давлении или центрифугировалась. Твердая фаза после сушки в сушильном шкафу взвешивалась и анализировалась. Жидкое стекло, отделенное от осадка, далее изучалось с целью соответствия его ГОСТ 13079–81.

Рентгенофазовый анализ осадка, полученного фильтрацией жидких стекол с силикатными модулями $m = 2,0$ и $2,2$, синтезированных с использованием неотмытого кремнегеля (содержание AlF_3 3,2 мас.%), показал, что основные пики 2,3075 (100%), 1,6353 (46% для модуля $m = 2,0$ и 43% для модуля $m = 2,2$) совпадают с данными картотеки ICPDC и относятся к NaF . Его образование является следствием взаимодействия фтористого алюминия и каустической соды, что согласуется с [3].

В ходе исследования были синтезированы жидкие стекла модулей $m = 2,0; 2,2; 2,4; 2,6; 2,8$. Причем растворы жидких стекол модулей $m = 2,6; 2,8$ проявляют физико-химические свойства, существенно отличающиеся от аналогичных свойств промышленных жидких стекол.

В дальнейшем для разработки оптимальных технологических параметров была проведена серия экспериментов по изучению влияния концентрации раствора каустической соды, температуры и времени синтеза гидротермальным способом, скорости охлаждения суспензии жидкого стекла и гидродинамического режима на выход жидкого стекла и его химический состав.

На первом этапе изучалось влияние температуры синтеза жидкого стекла на выход целевого продукта. Температура изменялась в интервале от 70 до 115°C. Было установлено, что оптимальная температура лежит в пределах 95–105°C. При более низкой температуре скорость реакции резко замедляется. При температуре выше 105°C происходит кипение реакционной смеси.

Варьируя концентрацию гидроксида натрия при постоянных остальных параметрах (время синтеза 90 мин, температура синтеза 100°C) было установлено, что выход жидкого стекла изменяется незначительно. Однако использование растворов каустической соды малых концентраций неизбежно влечет за собой увеличение водосодержания в полученных растворах жидкого стекла и, как следствие, увеличение тепловых затрат на стадии его сушки.

Из вышеизложенного можно сделать вывод, что наиболее оптимальным технологическим режимом является: время синтеза раствора жидкого стекла – 85–95 мин, температура его осуществления – 95–105°C, концентрация раствора гидроксида натрия – 35–40 мас.%.

Получение гидратированных силикатных порошков осуществлялось совместно с ИТМО НАН Беларуси. Получение ГСП проводилось в распылительной сушилке, имеющей следующие габаритные размеры: диаметр 1,5 м; высота 1,7 м. Сушка производилась калориферным воздухом, его температура на входе в сушилку составляла 230°C, на выходе – 130°C. Температура ГСП на выходе из сушилки 60–70°C. Содержание гидратной воды в продукте 16,2–16,8%.

Разработанный технологический процесс обеспечивает получение жидкого стекла, по качеству удовлетворяющего требованиям ГОСТ 13078–81.

Литература

1. Зеликин М. Б. Производство каустической соды химическими методами. – М.: Госхимиздат, 1961. – 186 с.
2. Корнеев В. И., Данилов В. В. Жидкое и растворимое стекло. – СПб.: Стройиздат, 1996. – 181 с.
3. Мурашкевич А. Н., Жарский И. М. Кремнийсодержащие продукты комплексной переработки фосфатного сырья. – Мн.: БГТУ, 2002. – 389 с.