

660
M91

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 660.09.322 : 661.727.22

МУРАШКЕВИЧ Анна Николаевна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ
КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ
ИЗ ОТХОДОВ И ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРОИЗВОДСТВА
ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ**

05. 17. 01 – Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Минск 2004

Работа выполнена в Учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты: член-корреспондент НАНБ, доктор химических наук, профессор Ф. Ф. Можейко, ГНУ «Институт общей и неорганической химии» НАНБ, заведующий лабораторией поверхностно-активных веществ и минеральных удобрений;

доктор технических наук, профессор В. А. Зайцев, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, кафедра промышленной экологии;

академик АН высшей школы Украины, доктор технических наук, профессор И. М. Астрелин, Национальный технический университет Украины, заведующий кафедрой ТНВ и ОХТ

Оппонирующая организация

ОАО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам» им. проф. Я. В. Самойлова, Москва, РФ

Защита диссертации состоится 5 марта 2004 г. в 14.00 часов на заседании совета по защите диссертаций Д.02. 08. 02 при УО «Белорусский государственный технологический университет» (Беларусь, 220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а) в аудитории 240 корп. 4. Тел.: (017) 226-14-32, 227-62-17; факс: (017) 227-62-17; (017) 226-10-75; электронная почта: root.@bstu.unibel.by
Телефон ученого секретаря совета: 226-00-39.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УО «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан «___» января 2004 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций
доктор технических наук,
профессор



В. А. Марков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

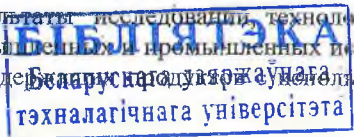
Актуальность темы диссертации. При переработке природных фосфатов кислотными и термическими методами кремнийсодержащие минералы претерпевают ряд превращений с образованием растворов фторокремниевой кислоты, аморфного полидисперсного оксида кремния (IV), характеризующегося высокой влагоемкостью (60–80% H₂O) и наличием фтористых соединений (1–7% в пересчете на фтор). Разработка процессов их утилизации актуальна как в плане решения локальных экологических проблем в местах накопления, так и в связи с возможностью получения оксида кремния в виде золя, аэрогеля, осажденного дисперсного порошка, силикагеля, силикатов щелочных металлов, широко востребованных рядом отраслей промышленности. Это производства: стройматериалов, синтетических моющих средств, наполненных органических полимерных материалов, фармацевтических и косметических препаратов. Весьма перспективны они и при создании композиционных материалов нового поколения (химических и биологических сенсоров, трансдермальных препаратов, наноматериалов с уникальными электрофизическими свойствами).

Проблема использования фтора фосфатного сырья нашла свое отражение в многочисленных публикациях и реализована путем создания крупных производств фторсодержащих солей: AlF₃, NH₄HF₂, NaF, Na₃AlF₆, Na₂SiF₆, (NH₄)₂SiF₆. Препятствуют более широкому использованию кремния фосфатного сырья: недостаточность сведений о свойствах кремнегеля и путях превращения сопутствующих компонентов, заметно осложняющих переработку данного отхода производства; отсутствие данных о механизме и кинетике образования и гидролиза фторокомплексов кремния; ограниченность сведений о характере взаимосвязи между состоянием кремния и свойствами кремнеземов различной текстуры, получение которых возможно из фторсодержащих дисперсионных сред; ограниченность и неоднозначность литературных данных в отношении фазового состава продуктов взаимодействия в системе P₂O₅–SiO₂–H₂O и полное отсутствие сведений о кинетических характеристиках процессов, протекающих при термообработке силикофосфатных систем, хотя подобные и более сложные системы образуются при переработке фосфатного сырья кислотными и термическими методами.

Таким образом, необходимость решения проблем экологии, комплексного использования фосфатного сырья, а также все возрастающие требования к композиционным кремнийсодержащим материалам обуславливают своевременность и актуальность развития знаний о физико-химических процессах формирования кремнийсодержащих соединений заданной структуры и свойств с учетом специфики выбранных сырьевых источников.

В настоящей работе обобщены результаты исследований, технологических разработок, стендовых, полупромышленных и промышленных испытаний, освоения производств кремнийсодержащих соединений.

552ap



зованием отходов и побочных продуктов производства фосфорных удобрений.

Решаемые задачи:

- всестороннее изучение свойств объектов исследования;
- накопление и обобщение информации о кинетических закономерностях химических взаимодействий оксида кремния (IV) с рядом реагентов кислотно-основного и солевого типа;
- установление природы влияния комплекса факторов, определяющих свойства дисперсных систем, получаемых из растворов фторкремниевых соединений (ФКС), и возможных путей их направленного регулирования.

Основная сложность в данном случае состояла в учете многостадийности процессов получения продуктов заданного состава и свойств, взаимного влияния многочисленных химических реакций и физико-химических процессов практически на всех стадиях создания требуемых материалов. В прикладном плане осуществлялась разработка технологий новых и известных технических продуктов, изучение их физико-химических и потребительских свойств.

При выполнении данной работы интересы Беларуси учитывались по нескольким направлениям. Работа была сориентирована на создание пакета технологий, использующих в качестве сырья кремнийсодержащие отходы и полупродукты Гомельского химического завода, и получение новых и известных кондиционных продуктов, импортируемых из дальнего зарубежья. Кроме этого, разработанные технологии могут быть полезны ряду зарубежных предприятий данного профиля для решения экологических проблем и расширения ассортимента выпускаемой продукции.

Связь работы с крупными научными программами. Выполнение исследований по указанной теме проводилось в соответствии с решениями директивных органов и планами НИР в рамках следующих научно-исследовательских программ.

1. Координационным планом важнейших научно-исследовательских, опытно-конструкторских и опытно-промышленных работ Минудобрений и Минобразования БССР на период 1984—1990 гг. в рамках тем: 81-59 «Разработать способы утилизации кремнегеля и фосфорсодержащего шлама», № гос. регистрации 81099709, утверждена постановлением ГКНТ № 284 от 28.07.81 г. (1981—1983 гг.); 84-1 «Разработка способов утилизации отходов производства фосфорных удобрений», № гос. регистрации 01840083172, утверждена постановлением Совета Министров БССР № 83 от 18.03.83 г. и приказами Минудобрений и АН БССР № 202/105 от 12.05.81 г., а также Минхимпрома и Минвуза БССР № 409/295а от 28.05.79 г.

2. Республиканской научно-технической программой 85.01р «Разработать и внедрить в производство технологические процессы, обеспечивающие утилизацию накопившихся отходов производства», утвержденной Президиумом Совета Министров БССР, пр. № 6 от 9.12.85 г. по теме 86-12

«Разработка процессов получения удобрений и технических продуктов с использованием отходов производства фосфорных удобрений», № гос. регистрации 01860022825 (1986–1990 гг.).

3. Государственным заказом Республики Беларусь согласно письму Госэкономплана № 42/2-25 от 14.04.92 г. по теме 92-54 «Разработать технологический процесс получения кондиционных кремнийсодержащих продуктов с использованием отходов производства фосфорных удобрений», № гос. регистрации 1994814 (1992–1994 гг.).

4. Межвузовской программой фундаментальных исследований «Дисперсные системы» на 1996–2000 гг., утверждена постановлением Президиума АН Беларуси, пр. № 19 от 22.02.96 г. по теме 96-030 «Изучение особенностей и разработка методов регулирования коллоидно-химических свойств дисперсных систем, полученных из фторокремниевых растворов» (1996–1998 гг.).

Цель и задачи исследований. Целью исследований является разработка физико-химических основ технологии кремнийсодержащих продуктов на базе отходов и вторичного сырья производства фосфорных удобрений, а также условий их применения в ряде отраслей техники.

Основные научные и прикладные задачи исследований включают:

- 1) выявление общих закономерностей химических взаимодействий в системе оксид кремния (IV) – фосфорная кислота – вода и природы влияния на данные процессы алюминий- и фторсодержащих соединений;
- 2) исследование кинетических характеристик взаимодействия оксида кремния (IV) с растворами NH_4F или смесью ($\text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{SO}_4$);
- 3) изучение превращений сопутствующих компонентов кремнегеля;
- 4) установление закономерностей, позволяющих целенаправленно регулировать коллоидно-химические свойства кремнийфторсодержащих дисперсных систем с целью получения кремнезёмов различной текстуры: осажденных порошков с развитой удельной поверхностью, водо- и термостойких ксерогелей;
- 5) изучение кристаллизации метасиликата натрия и установление природы и степени влияния на данный процесс алюминий- и фторсодержащих реагентов;
- 6) изучение процессов, лежащих в основе целенаправленного изменения свойств растворов полимерных силикатов;
- 7) разработку и внедрение технологических процессов, обеспечивающих получение новых и улучшение качества известных технических продуктов на базе кремния фосфатного сырья.

Объект и предмет исследования.

Объектами исследования были кремнегель и растворы фторокремниевой кислоты (ФКК) и ее аммонийной соли, а также продукты их конверсии.

Предметом исследования явились реакции взаимодействия оксида кремния (IV) с реагентами кислотно-основного и солевого типов: моно- и полифосфорной кислотами, растворами NH_4F или смесью ($\text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{SO}_4$),

NaOH, а также протекающие при этом процессы кристаллизации, гидролиза и поликонденсации исходных компонентов, промежуточных и конечных продуктов взаимодействия.

Методология и методы проведенного исследования. Создание технологий конкурентоспособных кремнийсодержащих продуктов на базе кремния фосфатного сырья во многом зависело от правильного выбора химико-аналитических и физико-химических методов исследования.

В основу методологии исследования положен комплексный подход, предполагающий проведение систематических исследований, анализ и обобщение особенностей процессов и явлений, имеющих место на пути превращения отходов и вторичного сырья производств фосфорных удобрений в технические продукты. Выявление факторов, позволяющих определить наиболее целесообразные и эффективные методы получения важных химических продуктов при условии комплексного использования вторичного сырья, степень их взаимовлияния на исходные и образующиеся дисперсные системы.

Широкий спектр изучаемых реакций и процессов в условиях равновесия или приближения к нему обусловил применение многочисленных физико-химических методов исследования с необходимыми элементами модернизации, описанных ниже в соответствующих разделах работы. Степень влияния масштабного фактора оценена путем проведения, сопоставления и анализа результатов эксперимента в условиях лаборатории, стендовой установки, опытно-промышленного и промышленного производства. Обработку экспериментальных данных, оптимизацию условий получения продуктов с заданными свойствами проводили с привлечением методов планирования и математической статистики.

Научная новизна и значимость полученных результатов. В работе получены научные результаты, составляющие физико-химическую основу технологий новых и определяющие пути улучшения качества известных кремнийсодержащих продуктов, получаемых из отходов и побочных продуктов производства фосфорных удобрений и ряда композиционных материалов на их основе.

Новым в работе является систематическое исследование и обобщение кинетических закономерностей превращений в системах: оксид кремния (IV) – вода – моно- и полифосфорная кислоты; оксид кремния (IV) – вода – фторид аммония или смесь ($\text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{SO}_4$). Определены кинетические параметры основных и сопряженных процессов, лимитирующие стадии и разработаны способы их интенсификации.

Изучены особенности протекания многостадийных процессов на пути превращения растворов ФКС в золи, осаждаемые порошки, ксерогели. Разработана методология направленного регулирования свойств образующихся дисперсных систем, базирующаяся на результатах всестороннего изучения и анализа свойств растворов ФКС, учета особенностей гидролиза фторокомплексов кремния и последующих этапов формирования новой

дисперсной фазы, выявление факторов физико-химического и технологического характера, способных целенаправленно изменять ее свойства. К числу важнейших можно отнести: концентрацию растворов ФКС, фторное число, наличие дисперсной фазы, свойства структурообразующего агента, температурные и гидродинамические условия его гидролиза и последующих этапов золь-гель превращений. В комплексе исследованных факторов можно выделить особо важное влияние состава дисперсионной среды, способной изменить структурные свойства дисперсной фазы от осажденных порошков с $S_{уд} = 150-180 \text{ м}^2/\text{г}$, насыпной плотностью $100-150 \text{ г/л}$ до ксерогелей с $S_{уд} = 400-900 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{пор} = 0,4-1,0 \text{ см}^3/\text{г}$.

К числу наиболее важных результатов, имеющих научную новизну, относятся:

- физико-химические параметры получения моно-, ди- и оксомонофосфатов кремния стехиометрического и переменного состава в виде реактивов и многотоннажных технических продуктов в статических и динамических условиях термообработки;
- условия и механизмы превращений сопутствующих компонентов кремнегеля, обеспечивающие получение кондиционных кремнийсодержащих продуктов;
- данные о взаимной растворимости в системе NH_4^+ , H^+ / F^- , SiF_6^{2-} , H_2O в интервале температур $283-318 \text{ К}$;
- данные о механизме и кинетике гидролиза гексакоординационных фторокомплексов кремния в присутствии NH_4^+ ;
- условия получения растворов метасиликата натрия из Al, F-содержащего кремнегеля и технологические режимы их последующей кристаллизации в виде кондиционного 9-водного метасиликата натрия;
- составы композиций растворов силикатных и фосфатных (КРСФ) полимеров, характеризующиеся улучшением ряда свойств по сравнению с отдельными составляющими.

Практическая значимость полученных результатов. Результаты научно-исследовательской части работы использованы для решения комплекса задач по обоснованию, разработке, опытно-промышленной проверке и внедрению новых технологических процессов получения кремнийсодержащих продуктов на базе кремния фосфатного сырья.

1. Разработана технология производства силикофосфата – нового технического продукта, которая прошла опытно-промышленную проверку на Гомельском химическом заводе с последующей разработкой исходных данных для реконструкции цеха нефелинового антипирена под производство силикофосфата производительностью 3 тыс. т/год с ожидаемым экономическим эффектом 2 810 381 тыс. руб. (ноябрь 1994 г.). При отработке технологии получены партии в количестве 5–10 т, изучение физико-химических и эксплуатационных свойств которых позволило найти ряд новых перспективных областей использования данного продукта.

2. Технология производства высокодисперсного осажденного кремнезема (белой сажи) из концентрированных ФКР марки БС-120Ф в виде гидрофобного порошка и пористых микрогранул. Технология реализована на ОАО «Аммофос» с получением 200 т продукта, который использован в качестве наполнителя резин взамен белой сажи БС-120, получаемой углекислотным методом.

3. Технология производства метасиликата натрия из кремнегеля – отхода производства фторида алюминия, прошедшая опытно-промышленную проверку на Гомельском химическом заводе в отделении кристаллизации и сушки сульфата аммония на опытной установке производительностью ≈ 2 т/ч. Продукт испытан в качестве отбеливателя текстильных тканей и в составе моющих средств с положительными результатами. Впервые показана возможность использования его для отделки вискозных материалов (волокон, пленки, нити) взамен гидроксида и сульфита натрия.

4. Технология производства силикофосфатного связующего (СФС), являющегося аналогом КРСФ, серийное производство которого организовано на заводе «Клейтук» Мосагропрома. За период 1990–2000 гг. произведено 4,02 тыс. т СФС и выполнена огнезащита ≈ 600 тыс. м² стальных строительных конструкций в г. Москве, на ряде строительных объектов Беларуси и стран СНГ согласно составам огнезащитных покрытий, разработанных совместно с ЦНИИСК им. В. А. Кучеренко. Экономический эффект только от производства СФС составляет ≈ 2169 тыс. руб., что эквивалентно 1500 000 \$ США (1990–1992 гг.) согласно данным Национального банка Беларуси.

Новизна и практическая значимость подтверждены 39 авторскими свидетельствами СССР, 4 патентами Российской Федерации, 1 патентом Республики Беларусь и актами о внедрении, использовании и испытаниях разработанных технологических процессов.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

1. Результаты комплексного исследования процессов в системе оксид кремния (IV) – вода при взаимодействии с моно- и полифосфорной кислотами, NH_4F , смесью ($\text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{SO}_4$), H_2SiF_6 , NaOH при повышенных температурах, включающие:

– термодинамический анализ химических взаимодействий в системе $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--H}_2\text{O}$, изучение последовательности термических превращений, особенностей фазового состава и свойств образующихся продуктов;

– кинетические характеристики основных и сопряженных процессов, имеющих место при термообработке силикофосфатных систем, способы их интенсификации;

– новые способы получения ряда индивидуальных фосфатов кремния и технологию силикофосфата – нового технического продукта, а также новые экспериментально обоснованные области его применения;

– оптимальные условия и пути превращения попутных компонентов кремнегеля, обеспечивающие либо их полное выведение из технологического цикла производств основных продуктов, либо их утилизацию;

– результаты систематических исследований кинетики взаимодействия оксида кремния (IV) с фторсодержащими реагентами, позволившие оценить кинетические характеристики процесса с учетом его обратимости и предложить способы интенсификации;

– результаты исследования характера и природы многостадийных процессов превращения растворов ФКС в золи, осажденные порошки и ксерогели оксида кремния (IV) и методологию направленного регулирования свойств образующихся дисперсных систем;

– непрерывную технологию оксида кремния (IV) в виде гидрофобного порошка или пористых микрогранул из концентрированных фторкремниевых растворов;

– составы растворов и технологию получения кондиционного 9-водного метасиликата натрия с использованием кремнегеля – отхода производства фторида алюминия;

– составы и технологию получения композиций растворов полимерных силикатов и фосфатов и композиционных материалов на их основе.

Личный вклад соискателя. Вклад автора диссертационной работы выражается в постановке задачи исследования, обеспечении ее реализации, проведении и анализе результатов экспериментальных исследований, отраженных в работе, обобщении и формулировке основных положений и выводов. Подготовлены доклады и публикации по результатам исследований, монография в соавторстве. Автор принимал участие в проведении испытаний и внедрении разработанных технологий в условиях промышленного производства.

В работе использованы результаты кандидатской диссертации А. А. Меженцева, выполненной при научной консультации диссертанта. В обсуждение результатов включены также данные, полученные в ходе совместных исследований с сотрудниками ОАО «Аммофос» (г. Череповец, РФ), в которых соискатель на отдельных этапах работы принимал участие в планировании эксперимента и обсуждении полученных результатов, написания совместных статей, авторских свидетельств и отчетов.

Апробация результатов диссертации. Результаты исследования были представлены в материалах XII, XIV, XV Всесоюзных научно-технических конференций «Технология неорганических веществ и минеральных удобрений» (Днепропетровск – 1976 г., Чимкент – 1981 г., Львов – 1988 г., Казань – 1991 г.); VI Всесоюзной конференции по фосфатам (Алма-Ата – 1984 г.); IX Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов (Череповец – 1990 г.); Всесоюзного семинара «Фосфатные материалы» (Апатиты – 1990 г.); XI Совещания по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле (Минск – 1992 г.); Международной научной конференции «Проблемы промышленной экологии и комплексная утилиза-

ция отходов производства» (Витебск – 1995 г.); XV, XVI, XVII Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (Минск – 1993 г., Санкт-Петербург – 1999 г., Казань – 2003 г.).

Опубликованность результатов. По теме диссертации опубликовано: 1 монография в соавторстве, 26 статей в научных журналах и сборниках, 14 тезисов докладов, 39 описаний изобретений к авторским свидетельствам и 5 описаний к патентам. Указанные материалы опубликованы на 666 с. Без соавторов опубликована 1 статья и тезисы доклада на конференции.

Структура и объем диссертации. Диссертация включает введение, общую характеристику работы, основную часть, состоящую из 6 глав, заключения, выводов, списка используемой литературы в количестве 451 наименования, приведенного на 31 с., и приложения.

Полный объем диссертации составляет 384 с. В работе приведено 93 рис., 90 табл. Объем, занимаемый иллюстрациями и таблицами, составляет 170 с. В работе содержится 9 документов об использовании материалов диссертации на 22 с.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В 1-ой главе (литературный обзор) рассмотрено состояние исследований, направленных на разработку технологических процессов производства соединений кремния и фтора на основе фосфатного сырья. Приведены сведения о фазовом распределении кремнийсодержащих соединений при переработке фосфатного сырья, отмечена определяющая роль в данном процессе фтора. Обобщены сведения о свойствах растворов ФКС. Приведены обзор и критический анализ существующих процессов их переработки, позволившие выделить наиболее перспективные направления исследований с точки зрения комплексного использования всех компонентов растворов и одновременного получения ряда наиболее важных технических продуктов. Рассмотрены и проанализированы известные способы утилизации кремнегеля – отхода производства фтористых солей. На основании выполненного анализа работ в области химии и технологии кремнийсодержащих соединений сформулированы цель и задачи исследования.

В главе 2 приведены результаты исследования химических и кинетических закономерностей взаимодействий оксида кремния (IV) с фтор- и фосфорсодержащими реагентами. Термодинамический анализ реакций в системах $\text{SiO}_2(\text{IV}) - \text{H}_3\text{PO}_4$, кремнегель – H_3PO_4 ($T = 300\text{--}1300 \text{ K}$) показал наибольшую энергетическую вероятность образования моно- и оксомонофосфата кремния. Конверсия $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – основного попутного компонента кремнегеля – в присутствии фосфорных кислот возможна с образованием мета- и монофосфата алюминия и выделением в газовую фазу HF . Исследование силикофосфатных систем, включающих кремнезем различной природы (осажденный дисперсный SiO_2 , аэросил, α -кварц), моно- и полифосфор-

ные кислоты, позволил определить оптимальные условия образования ряда индивидуальных фосфатов кремния (табл. 1) и разработать новые способы получения $\text{Si}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$, SiP_2O_7 (табл. 2). Установлен комплекс факторов (физико-химические особенности кремний- и фосфорсодержащих компонентов, их соотношение, условия термического воздействия), определяющих состав и свойства получаемых продуктов. Проведенные исследования позволили сделать выбор в пользу моно- и оксомонофосфатов кремния как наиболее приемлемых технических продуктов с учетом энергетических, сырьевых и трудозатрат.

Для обоснованного решения технологических задач: интенсификации процессов дегидратации исходных компонентов, взаимодействия и кристаллизации, уточнения расходных коэффициентов сырьевых и энергоресурсов, оптимизации технологических режимов получения фосфатов кремния заданного состава и свойств изучали кинетические характеристики данных процессов в интервале температур 200–500 °С, продолжительности 0,25–12,0 ч. Молярное соотношение исходных реагентов в пересчете на $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ изменяли от 1 до 3. Исходными данными для расчета кинетических параметров служили усредненные значения степеней дегидратации, взаимодействия и кристаллизации, полученные в результате обработки нескольких параллельных серий. Количественный фазовый состав кристаллических продуктов взаимодействия определен с помощью рентгенофазового анализа с построением соответствующих калибровочных зависимостей (ДРОН-3). Математическая обработка экспериментальных данных выполнена с привлечением известных кинетических уравнений, в частности уравнения Б. В. Дроздова – А. Д. Ротиняна:

$$1/\tau \cdot \ln 1/(1 - \alpha) - \beta \cdot \alpha/\tau = M, M = Ak/(k + A), \beta = k/(k + A), \quad (1)$$

где τ – продолжительность взаимодействия, ч; α – степень превращения твердого вещества, доли единицы; M – константа скорости реакции, ч⁻¹; β – коэффициент диффузионного торможения; A – коэффициент пропорциональности; k – кинетическая константа скорости реакции псевдопервого порядка, ч⁻¹.

Установлено, что в интервале температур 200–250 °С наиболее медленной является химическая реакция взаимодействия кремнезема с фосфорной кислотой (см. табл. 3). В присутствии соединений фтора (AlF_3 , H_2SiF_6 , CaF_2 , NH_2F , NaF) этот процесс протекает более интенсивно (константы скорости увеличились на 2–3 порядка, значение эффективной энергии активации уменьшилось в 3–4 раза) (табл. 4). В результате при 200 °С процесс взаимодействия превращается из кинетического в диффузионно заторможенный. В интервале температур 300–500 °С влияние диффузионных факторов становится определяющим для всех исследованных процессов: взаимодействия, образования кристаллического продукта и дегидратации.

Таблица 1

Результаты рентгенофазового анализа продуктов термической обработки силикофосфатных систем

(программируемый нагрев)

Разновидность системы	Молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$	Состав и структура продуктов		Температурный интервал ($^{\circ}\text{C}$)	
		взаимодействия	перекристаллизации	образования	перекристаллизации
SiO_2 ч. д. а. – H_3PO_4	1,5	$\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$	–	230–300 max 250	–
	1,0	$\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$	–	290–405 max 315	–
	0,5	SiP_2O_7^*	$\text{SiP}_2\text{O}_7^{***}$	290–330 max 300	640–770 max 760
SiO_2 ч. д. а. – полифосфорная кислота	1,5	$\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$	–	230–415 max 290	–
	1,0	SiP_2O_7^*	–	260–385 max 300	–
	0,5	SiP_2O_7^*	$\text{SiP}_2\text{O}_7^{***}$	255–445 max 290	630–810 max 760
α -кварц – H_3PO_4	1,5	$\text{SiP}_2\text{O}_7^{**}$	–	275–450 max 400	–
	1,0	SiP_2O_7^*	$\text{SiP}_2\text{O}_7^{***}$	380–500 max 420	700–1000
α -кварц – полифосфорная кислота	1,0	$\text{SiP}_2\text{O}_7^{**}$	$\text{SiP}_2\text{O}_7^{***}$	370–490 max 420	600–780 max 680

Примечание. Модификации SiP_2O_7 : * псевдогексагональная; ** псевдотетрагональная; *** моноклинная.

Таблица 2

Условия и результаты исследования взаимодействия кремнезема с фосфорной кислотой

№ опыта	Условия синтеза				Результаты		
	T (°C)	τ (ч)	Концентрация кислоты (% P ₂ O ₅)	Модификация SiO ₂	Молярное отношение SiO ₂ /P ₂ O ₅ в исходной смеси	Данные рентгенофазового анализа	Молярное отношение SiO ₂ /P ₂ O ₅ в продукте
1	120–250	21,5	69,5	аэросил	0,50	Si(HPO ₄) ₂	1
2	120–250	21,5	69,5	α-кварц	2,00	α-кварц	–
3	150	25,0	78,0	осажденный SiO ₂	0,40	Si(HPO ₄) ₂	1
4	130–180	5,0	72,5	осажденный SiO ₂	0,22–0,50	Si ₃ (PO ₄) ₄	1,5–1,6
5	200	9,0–19,0	76,7–78,0	осажденный SiO ₂	0,1–0,25	Si(HPO ₄) ₂ ; Si ₃ (PO ₄) ₄	1,0–1,1
6	200	4,0–6,0	76,7–78,0	осажденный SiO ₂	0,50	Si ₃ (PO ₄) ₄	1,52–1,6
7	250	4,0–8,5	78,0	осажденный SiO ₂	0,5	Si ₃ (PO ₄) ₄	1,50–1,51
8	350	0,5–1,0	65,2	осажденный SiO ₂	0,22–0,91	Si ₃ (PO ₄) ₄	1,50–1,52
9	500	7,0	69,5	аэросил	0,33–2,00	Si ₃ (PO ₄) ₄	–
10	500	7,0	69,5	α-кварц	2,00	*SiP ₂ O ₇ ; α-кварц	–
11	25–300	1,0	65,2–79,4	α-кварц	1,00	*SiP ₂ O ₇ ; α-кварц	–
12	25–700	5,0	65,2–79,4	α-кварц	1,00	*SiP ₂ O ₇	–
13	120	14,0	70,3	аэросил	0,50	***SiP ₂ O ₇	1,00
14	120–1000	5,0	70,3	аэросил	0,50	***SiP ₂ O ₇ ; *SiP ₂ O ₇	1,00
15	25–1000	5,5	70,2	осажденный SiO ₂	0,50	***SiP ₂ O ₇ ; *SiP ₂ O ₇	1,00
16	**25–500	4,5	65,2	осажденный SiO ₂	1,45	Si ₃ (PO ₄) ₄	1,45
16	500	2,0–7,0	63,8	осажденный SiO ₂	1,43	Si ₃ (PO ₄) ₄ ; ***SiP ₂ O ₇	1,43

Примечание. Модификации SiP₂O₇: * псевдогексагональная; ** псевдотетрагональная; *** моноклинная; ** температуру поднимали со скоростью ~3 град/мин до 500 °C с последующей выдержкой в течение 4,5 ч.

Таблица 3

Результаты расчета эффективной энергии активации процессов в силикофосфатных системах

Е взаимодействия (кДж/моль)				Е образования кристаллического продукта (кДж/моль)				Е дегидратации (кДж/моль)			
200 °С	250 °С	300 °С	400 °С	200 °С	250 °С	300 °С	400 °С	200 °С	250 °С	300 °С	400 °С
<i>SiO₂ 50-300 мкм — H₃PO₄</i>											
104,2	100,2*— 45,5**	38,2	10,2	179,7	104,2*—56,6**	50,7	32,0	55,5	55,5*—17,8**	16,0	2,7
♦0,0002	0,0024— 0,0394	0,0823	0,130	0,0002	0,0071—0,0147	0,0240	0,0870	0,0045	0,0100—0,0350	0,0420	0,0440
<i>SiO₂ 500-1000 мкм — H₃PO₄</i>											
82,0	—	33,9	11,9	63,1	—	5,9	35,1	22,8	—	12,4	3,7
♦0,0034	—	0,0991	0,1890	0,0055	—	0,0012	0,0017	0,090	—	0,2030	0,2610
<i>SiO₂ 50-300 мкм — полифосфорная кислота</i>											
38,2	—	15,1	22,1	216,6	—	22,1	6,7	52,5	—	22,8	8,1
♦0,1080	—	0,2540	0,170	0,0036	—	0,0660	0,080	0,0240	—	0,1420	0,2360
<i>SiO₂ 500-1000 мкм — полифосфорная кислота</i>											
45,5	—	19,5	6,7	58,8	—	6,7	23,9	39,2	—	27,3	20,5
♦0,0370	—	0,1480	0,205	0,0069	—	0,0151	—	0,0415	—	0,1410	0,3470
<i>H₃PO₄</i>								♦0,0280	0,0270	0,034	0,0821

Примечание. Время обработки: *—0-4 ч; **—4-7 ч; ♦ - значения констант скорости, (ч⁻¹)

Таблица 4

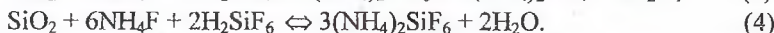
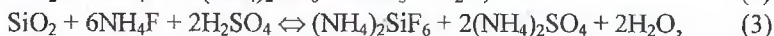
Результаты расчета эффективной энергии активации процессов взаимодействия, дегидратации и образования кристаллической фазы в системах: кремнегель – ЭФК; SiO_2 (50–300) мкм – H_3PO_4 – AlF_3 – H_2O

Е взаимодействия (кДж/моль)				Е образования кристаллического продукта (кДж/моль)				Е дегидратации (кДж/моль)		
200 °С	300 °С	400 °С	500 °С	200 °С	300 °С	400 °С	500 °С	200 °С	300 °С	400 °С
<i>Влажный кремнегель – ЭФК</i>										
9,5*	9,5	9,5	–	42,5	50,8	63,6	–	7,0	7,0	7,0
9,5**	18,7	22,9	–	–	–	–	–	–	–	–
♦0,1040*	0,0710	0,0510	–	0,0002	0,0012	0,0067	–	1,350	1,750	2,300
♦0,690**	1,210	2,340	–	–	–	–	–	–	–	–
<i>Сухой кремнегель – ЭФК</i>										
33,2	20,3	52,6	28,2	71,9	32,1	12,4	14,0	41,0	41,0	–
♦0,0458	0,0375	0,1970	0,3165	0,0484	0,0706	0,0038	0,0033	0,4560	0,0035	–
<i>SiO_2 50–300 мкм – H_3PO_4 – AlF_3 – H_2O</i>										
20,4	6,8	50,6	–	56,7	20,3	3,4	–	52,5	12,9	1,7
♦0,1720	0,0697	0,1210	–	0,1080	0,0121	0,0080	–	0,0195	0,1410	0,1520

Примечание. * Расчет по уравнению Дроздова – Ротиняна; ** расчет по уравнению первого порядка; ♦ - значения констант скорости, (ч^{-1})

Показано, что скорость образования кристаллических фосфатов кремния можно регулировать путем выбора оптимального соотношения исходных компонентов, температуры обработки, структурных и поверхностных свойств кремнеземсодержащего компонента. Пример – система влажный кремнегель – ЭФК, интенсификация процессов взаимодействия и кристаллизации в которой возможна путем предварительной частичной дегидратации исходных компонентов и обеспечения максимальной поверхности контакта между ними.

Кинетика образования и разложения фторокомплексов кремния при взаимодействии аморфного кремнезема с раствором фторида аммония. Выбор растворов фторида аммония для конверсии кремнегеля из дисперсной фазы в компонент дисперсионной среды в виде комплексных водорастворимых соединений обусловлен высокой активностью фтора ко всем разновидностям кремнезема, наличием таких растворов на ряде предприятий по переработке фосфатного сырья, возможностями их регенерации и невысокой коррозионной активностью по отношению к материалам аппаратуры. Концентрационный интервал используемых растворов (12–30 %) обусловлен пределами совместной растворимости солей в системах $\text{NH}_4\text{F} - (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{F} - (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Исследования кинетики проводили в условиях изотермического режима ($T=60-100^\circ\text{C}$) и контроля гидродинамических условий, которые изменяли в интервале значений $Re = 0-120\,000$. Взаимодействие кремнезема и фторида аммония в водной среде и присутствия кислот может быть представлено следующими суммарными уравнениями:



Показано, что в интервале температур 60–80 °С и при удалении аммиака только за счет интенсивного перемешивания в случае реакции 2 имеет место обратимый гетерогенный процесс с участием трех фаз: жидкость – твердое – газ. Необходимость учета обратимости процесса при оценке кинетических характеристик, ограниченность данных о кинетике и механизме гидролиза фторокомплексов кремния действием водного раствора аммиака, лежащего в основе процесса получения высокодисперсного оксида кремния (IV), явились основанием к проведению собственного исследования, выполненного в интервале температур 279,2–298,0 К и концентраций NH_4^+ 0,0007–1,14 моль/л.

Для систем, включающих комплексный анион SiF_6^{2-} , установлено хорошее соответствие опытных данных мономолекулярному ходу процесса в лимитирующей скорости стадии. Рассчитаны константы скорости реакции, константы катализа и активационные параметры процесса гидролиза с участием NH_4^+ (см. табл. 5).

Активационные параметры гидролиза фторокомплексов кремния в присутствии NH_4^+

Система	$E_{\text{эксп.}}$ (кДж/моль)	$E_{\text{NH}_4^+}$ (кДж/моль)	T (К)	ΔS^* (Дж/моль К)	$*K_{\text{эксп.}}$ (с^{-1})	C NH_4^+ (моль/л)	μ
$\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{NaF} + \text{NaOH} \clubsuit$	81,37	—	303	-4,16	0,0606	—	0,34
$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{NH}_4\text{F} + \text{NH}_4\text{OH}$	$88,89 \pm 1,87$	$100,04 \pm 1,35$	298	$81,24 \pm 4,39$	0,1128	0,057	0,16
$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$	$98,36 \pm 6,72$	$106,4 \pm 4,38$	298	$92,78 \pm 9,24$	0,1774	0,415	0,28
$\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{NaF} + (\text{NH}_4\text{Cl})^* + \text{NH}_4\text{OH}$	$102,74 \pm 9,31$	$120,49 \pm 5,1$	294,6	$133,34 \pm 4,85$	—	0,900	1,13
$(\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{NH}_4\text{Cl})^{**} + \text{NH}_4\text{OH}$	$102,01 \pm 12,2$	$112,55 \pm 13,5$	298	$76,72 \pm 3,16$	0,334	1,140	1,08
$\text{ФЖС} + \text{NH}_4\text{OH}$	$103,91 \pm 8,92$	—	—	—	—	0,017	0,08

Примечание. * NH_4Cl вводили в раствор аммиака; ** NH_4Cl вводили в раствор Na_2SiF_6 ; * $K_{\text{эксп.}}$ (298,0 К); μ — ионный коэффициент раствора; \clubsuit литературные данные.

Различие значений эффективной энергии активации гидролиза SiF_6^{2-} в присутствии NH_4^+ в сравнении с аналогичными величинами гидролиза SiF_6^{2-} по механизму S_N^1 , вероятно, обусловлено заметным поляризующим действием катиона аммония на координационную сферу комплекса SiF_6^{2-} .

Кинетические параметры гидролиза гексакоординационных фторокомплексов кремния в присутствии NH_4^+ были использованы для расчетов продолжительности данного процесса в растворах технологических концентраций. Показано, что время гидролиза для таких растворов составляет менее 1 с, и скорость заметно возрастает с повышением температуры.

Кинетика взаимодействия $\text{SiO}_2(\text{IV})$ (ч. д. а.) и кремнегеля с раствором фторида аммония в интервале температур 60 – 100 °С наиболее удовлетворительно описывается уравнением

$$-dm/d\tau = k'S(C-C\tau)^n, \text{ при } n = 1, \quad (5)$$

где k' – константа скорости; S – поверхность SiO_2 во время τ ; C – максимально возможная концентрация фторосиликата в растворе, определяемая из известного химизма процесса растворения и начальной концентрации растворителя; $C\tau$ – концентрация фторосиликата в растворе в момент времени τ ; n – порядок реакции химического растворения относительно концентрации растворителя.

Для описания кинетики взаимодействия кремнегеля со смесью растворов фторида аммония и серной кислоты использовали уравнение второго порядка для гомогенных систем (разница в величинах скоростей реакции, рассчитанных и определенных экспериментально, не превышала 2–7 отн. %). В интервале температур 60–80 °С кинетические характеристики процесса взаимодействия SiO_2 (ч. д. а.) с NH_4F оценены с учетом обратимости процесса и использования ранее определенных констант скорости гидролиза аниона SiF_6^{2-} . Из табл. 6 видно, что в исследованном интервале влияющих факторов процесс взаимодействия раствора NH_4F с SiO_2 протекает в кинетической области. Химическое растворение SiO_2 (ч. д. а.) в смеси растворов фторида аммония и серной кислоты является диффузионно заторможенным. Интенсификация реакции взаимодействия достигается за счет связывания образующегося аммиака серной кислотой, а также благодаря активации поверхности SiO_2 ионами F^- и HF_2^- , обладающими высокой нуклеофильной способностью. Установленные кинетические параметры взаимодействия кремнегеля с фтор и фосфорсодержащими реагентами использованы при расчете основных аппаратов разрабатываемых технологий кремнийсодержащих продуктов.

Глава 3 посвящена изучению особенностей превращений компонентов кремнегеля – AlF_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ и ФКК. Их количество колеблется в широких пределах и определяется, главным образом, условиями протекания реакции взаимодействия $\text{Al}(\text{OH})_3$ с ФКК, а также условиями разделения образующейся дисперсной системы.

Кинетические характеристики взаимодействия аморфного оксида кремния (IV) с растворами NH_4F и $(\text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{SO}_4)$

		Растворы фторида аммония					Смесь растворов $\text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{SO}_4$						
SiO ₂ ч. д. а.	Необратимый процесс	T (°C)	60	70	80	90	100	t (мин)	Степень превращения α (%) при T (°C)				
									40	50	60	70	80
SiO ₂ ч. д. а.	Необратимый процесс	$k \cdot 10^3$ (л/мин)	0,774	0,983	1,311	1,611	6,928	1	82,7	76,5	88,0	79,3	88,5
		E (кДж/моль)	18,9 ± 0,4		165,5 ± 0,2			2	92,6	92,5	92,5	87,0	89,6
		$k \cdot 10^3$, % ⁻¹ , с ⁻¹	2,648	6,832	19,460	99,100		4	—	—	95,4	100,0	98,9
		E (кДж/моль)	97,4 ± 0,4		173,3 ± 0,4			5	95,2	99,6	97,3	100,0	100,0
		T (°C)	60	70	80	90	100	7	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Кремнегель	Необратимый процесс	$k \cdot 10^3$ (л/мин)	0,760	0,915	1,220	1,510	5,992	k (мин ⁻¹ , г ⁻¹)	0,012	0,034	0,088	0,235	
		E (кДж/моль)	23,0 ± 0,4		154,6 ± 0,9			E (кДж/моль)	100,6 ± 6,7				
		$k \cdot 10^3$, % ⁻¹ , с ⁻¹	2,278	4,831	13,660	60,100							
		E (кДж/моль)	87,5 ± 0,3		159,3 ± 0,2								
		T (°C)	60	70	80	90	100						

БІБЛІЯТЭКА
Беларускага дзяржаўнага
тэхналагічнага ўніверсітэта

Установлено, что соединения алюминия в условиях полного превращения SiO_2 взаимодействуют с NH_4F с образованием $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, причем исходное количество NH_4F является наиболее существенным параметром (по сравнению с T , τ) полноты превращения оксида кремния (IV) и осаждения Al, F-содержащих компонентов. Этому способствуют высокое значение pH дисперсионной среды вследствие неполного удаления аммиака и наличие значительного количества $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Оптимальные условия, найденные методом математического планирования, обеспечивают получение растворов гексафторосиликата аммония с остаточным содержанием 0,02–0,04 % Al в пересчете на Al_2O_3 и соответственно высокодисперсного SiO_2 , удовлетворяющего требованиям нормативных документов. При термохимической обработке кремнегеля растворами гидроксида натрия полнота конверсии SiO_2 и превращения Al, F-содержащих компонентов определяется, главным образом, молярным соотношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (см. рис. 1). При получении растворов метасиликата натрия, пригодных для последующей кристаллизации, донная фаза представлена алюмосиликатом натрия цеолитной структуры и NaF. При термообработке кремнегеля в присутствии фосфорной кислоты происходит перераспределение фторсодержащих соединений между твердой и газовой фазами в пользу последней – на 80 %. Al-содержащие компоненты превращаются в моно- и метафосфаты алюминия, оставаясь в составе конечного продукта.

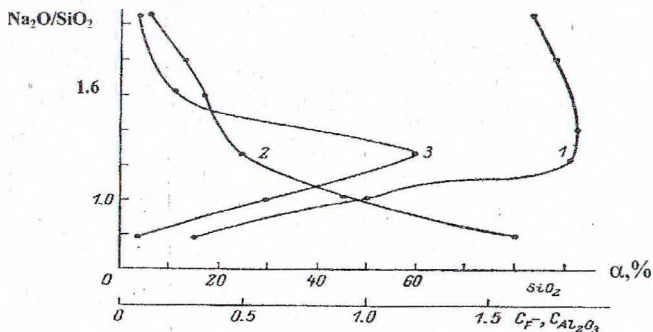


Рис. 1. Влияние молярного соотношения исходных реагентов $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ в смеси на степень перехода (α , %) оксида кремния (IV) (1) в раствор, содержание в нем F^- (2) и алюминия в пересчете на Al_2O_3 (3)

Таким образом, показана реальная возможность получения кондиционных кремнийсодержащих продуктов путем целенаправленной конверсии попутных компонентов кремнегеля и определены перспективы использования образующихся соединений: алюмосиликат натрия благодаря его высокой ионообменной способности в составе чистящих и моющих средств, аммонийный криолит (содержание оксида кремния не превышает 0,2–0,4 %), для получения фторида алюминия высшей категории качества методом термического разложения.

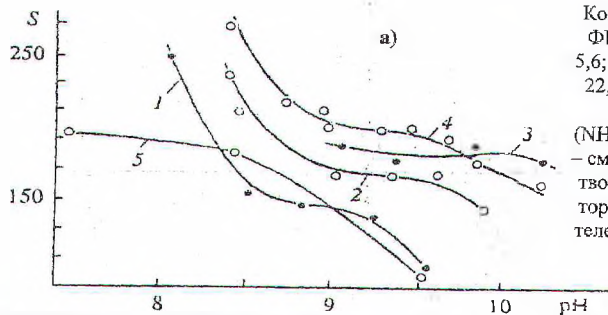
В главе 4 приведены результаты исследований коллоидно-химических свойств дисперсных систем и способы их направленного регулирования при получении кремнезёмов в виде осажденных порошков и ксерогелей из растворов ФКС. Особенностью получения данных продуктов является протекание гидролиза фтор- и фтораквакомплексов кремния и последующих этапов гетерогенного фазообразования на фоне высоких концентраций в дисперсионной среде NH_4^+ и F^- , известных своим заметным коагулирующим воздействием.

Проводимые исследования были сосредоточены на разработке методов структурной эволюции дисперсной фазы в направлении увеличения удельной поверхности и чистоты, снижения насыпной плотности осажденного кремнезёма, поиске путей интенсификации процессов фильтрации и отмывки продукта.

Состав и свойства исходных дисперсных систем, промежуточных и конечных продуктов конверсии вторичного кремнийсодержащего сырья изучали с привлечением титриметрии, ионометрии (иономер И-130 в комплекте с селективными электродами), гравиметрии (ASAP-2000, адсорбтивы – азот, бензол, вода, фенол, воздух). Параметры макро- и микроструктуры дисперсных фаз оценивали с помощью оптической (МБС-15), сканирующей (РЭМ-20Р), просвечивающей (УЭМВ-100К) электронной микроскопии. Топографиро и количественную оценку концентрации поверхностных гидроксильных групп дисперсных кремнезёмов-наполнителей осуществляли методами ИК-спектроскопии (UR-20, Specord 75- IR,) с математической обработкой спектров (для численного дифференцирования использовали полиномиальные цифровые фильтры Савицкого – Голлея), гравиметрическим и химическим методами. Гранулометрический состав гидрогелей и порошков определяли с помощью лазерного дифракционного анализатора «Analysette-20», гранулометра «Coulter-Counter TA».

Комплексное исследование получения оксида кремния (IV) из растворов ФКС путем аммиачного гидролиза в широком интервале влияющих факторов [$\text{pH} = 8-11$, температуры $0-70^\circ\text{C}$, концентрации ФКР $3-45\%$ H_2SiF_6 , или $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{NH}_4\text{F}$, гидродинамики смешения $W_{\text{вых.}} = 0,25-4$ м/с] (рис. 2) позволили сделать корректные выводы в отношении степени их влияния на основные выходные характеристики получаемого продукта. Определены допустимые интервалы варьирования, обеспечивающие получение SiO_2 с $S_{\text{уд}} = 150-200$ м²/г из концентрированных растворов ФКС при смешении исходных компонентов в эжекторном смесителе: выходная скорость потока суспензии из смесителя $W_{\text{вых.}} > 1$ м/с; поддержание pH суспензии = $8,5-10,0$; расстояние от плоскости выходного сечения смесителя до уровня суспензии в реакторе $L > W_{\text{вых.}} \cdot \tau_{\text{P}}$, τ_{P} – время пребывания в реакторе; температуру исходного раствора ФКС в зависимости от природы можно изменять в интервале $20-50^\circ\text{C}$; предельная концентрация структурообразующего компонента может достигать $30-35\%$.

ЗАВИСИМОСТЬ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ S ($\text{м}^2/\text{г}$) ДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА
ОТ pH ОСАЖДЕНИЯ (а)



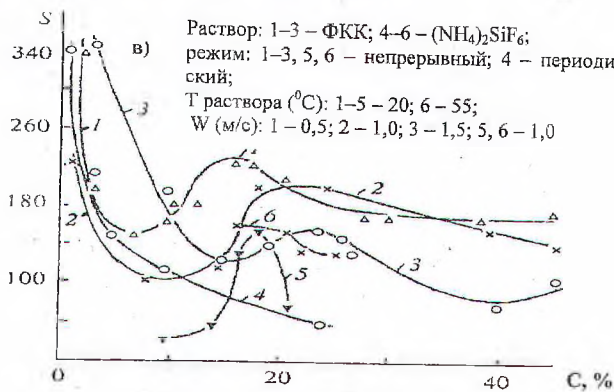
Концентрация
ФКК (%): 1 -
5,6; 2 - 18,8; 3 -
22,7; 4 - 30,1;
5 - 10,0
(NH_4)₂SiF₆; 1-4
- смешение рас-
творов в эжек-
торном смеси-
теле, 5 - слив в
струе

ТЕМПЕРАТУРЫ (б)



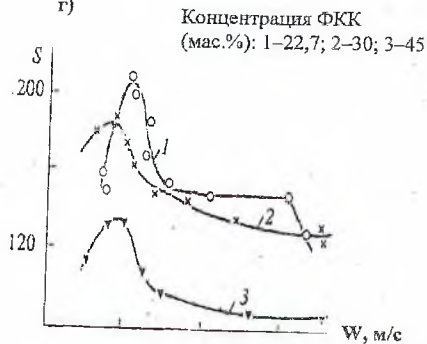
Концентрация ФКК (%):
1 - 15,1; 2 - 27,8; 3 - 40,4;
4, 5 - 10,0 [(NH_4)₂SiF₆]
1-3 - эжекторное смеси-
ние;
режим: 4 - периодиче-
ский; 5 - непрерывный

ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ РФКС (в)



Раствор: 1-3 - ФКК; 4-6 - (NH_4)₂SiF₆;
режим: 1-3, 5, 6 - непрерывный; 4 - периодиче-
ский;
 T раствора ($^{\circ}\text{C}$): 1-5 - 20; 6 - 55;
 W ($\text{м}/\text{с}$): 1 - 0,5; 2 - 1,0; 3 - 1,5; 5, 6 - 1,0

г)



Концентрация ФКК
(мас. %): 1-22,7; 2-30; 3-45

Рис. 2

Одновременное исследование фильтрационных свойств осадков позволило выявить тенденцию увеличения продолжительности фильтрационно-отмывочного цикла с увеличением удельной поверхности SiO_2 . В связи с этим дальнейшие исследования были направлены на поиски условий изменения структурных свойств осажденного продукта в плане снижения его сопротивления потоку промывной жидкости.

Показано, что введение раствора фторида аммония изолированным потоком в пульпу после эжекторного смешения растворов $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и ФКК (метод Б), а также проведение процесса гидролиза в два этапа с использованием системы двух эжекторных смесителей (метод В) позволяет существенно увеличить коэффициент фильтрации осажденного продукта при уменьшении насыпной плотности в 1,5 раза и сохранении развитой удельной поверхности на уровне 150–200 м²/г (табл. 7).

Оптимизация состава исходных растворов ФКС стала возможной благодаря данным по растворимости в системе NH_4^+ , H^+ / F^- , SiF_6^{2-} , H_2O , полученным методом остаточных концентраций в интервале температур 283 – 318 К. Эксперимент проводили таким образом, чтобы фигуративные точки лежали в двух плоскостях при широком варьировании соотношений NH_4F , H_2SiF_6 , H_2O . Это позволило сделать корректные заключения о влиянии температуры и сверхстехиометрического избытка реагентов на растворимость $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в исследуемой системе без знания полной поверхности насыщения $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

Таблица 7

Характеристики кремнеземов, полученных методами А, Б и В

Метод получения	Характеристики				
	$S_{уд}$ (м ² /г)	Насыпная плотность(г/л)	$K_{\phi} \cdot 10^{-5}$ (см/с)	Объем пор (см ³ /г)	Эффективный средний радиус пор, r (нм)
А	246,8	245	0,15	1,187	7,0–9,0
Б	178,0	188	0,51	1,024	16,0–17,0
В ₁	281,0	224	0,57	0,988	6,0
В ₂	163,0	114	1,47	1,028	12,6
В ₂	172,0	101	2,13	–	–

Примечание. А – однастадийный метод; В₁ и В₂ – первый и второй этапы двухстадийного метода.

Установлено, что единственной донной фазой является $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Во избежание выпадения его в осадок при приготовлении смесей растворов NH_4F и ФКК технологических концентраций необходимо поддерживать температуру не менее 25 °С и массовое соотношение $\text{NH}_4\text{F} / \text{ФКК} \leq 0,5$. Всестороннее исследование структурных параметров осажденных кремнеземов, полученных из РФКС одно- и двухстадийным методом, и сопоставление их с ко-

эффицентами фильтрации образующихся дисперсных фаз позволили вывить схему структурной эволюции продукта при переходе от одно- к двухстадийному методу осаждения, структурирующую роль раствора фторида аммония на завершающих этапах формирования свойств дисперсной фазы в условиях его повышенного содержания в дисперсионной среде.

Впервые методами колебательной спектроскопии и гравиметрии показано, что продукт, осажденный из растворов ФКС, характеризуется высокой степенью гидратации и гидроксирования на уровне лучших известных кремнеземов-наполнителей, что позволяет предполагать его высокую эффективность при использовании в качестве усиливающего наполнителя ряда композитов.

Показано, что гидролиз фторокомплексов кремния в присутствии катионов Ca^{2+} позволяет вывести фтор из состава дисперсионной среды, изменить радикально структурные превращения дисперсной системы таким образом, что вместо осажденного оксида кремния (IV) становится возможным получение золя SiO_2 , а затем и ксерогеля.

Анализ литературных данных и собственные исследования кинетических параметров взаимодействия ФКК с CaCO_3 позволили нам среди множества процессов выделить наиболее медленный, лимитирующий скорость взаимодействия в интервале температур 2–40 °С, концентраций ФКК 1–14 %, 1,03–1,1 избытке CaCO_3 против стехиометрического. Таким процессом является взаимодействие CaCO_3 с водой.

Полученные результаты позволили обосновать оптимальные условия осуществления реакции взаимодействия ФКК с CaCO_3 :

а) $T \leq 20$ °С, поскольку скорость лимитирующей стадии практически не зависит от температуры, а последующие процессы поликонденсации монокремниевой кислоты заметно ускоряются с ее возрастанием, что нежелательно при необходимости разделения золя SiO_2 и осадка CaF_2 , в то же время понижение температуры благотворно сказывается на процессе кристаллизации CaF_2 ;

б) предпочтительно дозированное введение ФКК в суспензию карбоната кальция для уменьшения скорости процессов поликонденсации и минимизации диффузионных торможений реакции;

в) получение двух качественных продуктов – CaF_2 и кремнезоля возможно при полном выведении фтора из состава дисперсионной среды, разделении составляющих дисперсионной системы с последующей конверсией золя в тонкодисперсный кремнезем или ксерогель. Найдены условия поддержания метастабильного состояния образующейся дисперсной системы в течение 2–3 ч, достаточных для разделения ее составляющих, добавлением кислот. Последние способствуют «консервации» процессов, активным участником которых являются ионы H^+ . Это процессы адсорбции H^+ поверхностью осадка CaF_2 , превращение HCO_3^- в CO_3^{2-} , сопровождающиеся выделением CO_2 из системы.

Показано, что изменяя природу добавок, вводимых в золь SiO_2 , можно изменять в широких пределах структурно-сорбционные свойства получаемого ксерогеля от микропористого SiO_2 , имеющего $S_{\text{уд}} = 1090 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}} = 0,59 \text{ см}^3/\text{г}$ и $D_{\text{ЭФ}} \approx 2 \text{ нм}$, до мезопористого с $S_{\text{уд}} = 250\text{--}550 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}} = 1,02 \text{ см}^3/\text{г}$ и $D_{\text{ЭФ}} \approx 15\text{--}20 \text{ нм}$. Показана возможность получения водостойкого сформованного силикагеля. Увеличение механической прочности и эластичности массы перед экструзионным формованием достигается введением глинистых добавок, в частности бетонита в количествах 10–30 % от массы конечного продукта. Учитывая потребности промышленности (металлургия и производство стеловолокна) не только в Беларуси, но и в ряде стран СНГ, представляется актуальной переработка ФКК на фторид кальция и силикагель или кремнеземсодержащий фторид кальция при условии получения его в виде порошка или гранулированного продукта.

Глава 5 посвящена изучению путей направленного изменения свойств водных растворов силикатов – продуктов термохимической обработки кремнегеля – отхода производства фтористых солей. В гл. 1 и 3 показана возможность получения из кремнегеля растворов жидкого стекла, имеющих модуль 1,6–2,3, либо растворов метасиликата натрия. Наиболее простой, менее энергоемкой, а в этой связи и более целесообразной представляется переработка последних растворов в 9 – водный метасиликат натрия путем изогидрической кристаллизации. Оптимизацию условий кристаллизации проводили по двум выходным параметрам: средней длине кристаллов девятиводного метасиликата натрия и выходу кристаллизанта в интервале температур 60 – 20 °С, скорости охлаждения раствора 0,05–3,00 град/мин, концентрации раствора в пересчете на SiO_2 46–100 г/л, количестве вносимой затравки 1,0–16,0 г/л. Значимыми факторами, определяющими выход и размер кристаллов метасиликата натрия, оказались: количество вносимой затравки, конструктивные особенности кристаллизатора (D_A/D_M) и наличие в растворе Al, F– содержащих компонентов (0,02–0,08 % в пересчете на Al_2O_3 и 0,11–0,25 % F, соответственно). В оптимальных условиях гидродинамического режима из Al, F– содержащих дисперсионных сред получен поликристаллический продукт, имеющий длину кристаллов 0,2–0,3 мм, при выходе 95,0–98,0 %, что сравнимо с показателями действующих производств.

Анализ литературных данных известных способов модифицирования растворов жидкого стекла и результатов собственных исследований позволил нам разработать способ регулирования свойств дисперсных систем на основе полимерных силикатов введением фосфатных полимеров. При выборе фосфорсодержащего модификатора принимали во внимание способность его растворяться в воде, химическую стабильность растворов, водородный показатель, плотность, связующие свойства, температуру замер-

зания, коэффициент линейного термического расширения при фазовом превращении, доступность фосфата как химического продукта.

Разработаны и оптимизированы составы композиций на основе растворов полимерных силикатов натрия или калия и растворов триполифосфатов этих же металлов. Для них характерен ряд позитивных свойств по сравнению с растворами жидкого стекла: уменьшение вязкости и возрастание стабильности во времени (для оптимальных составов), более низкий порог коагуляции и краевой угол смачивания, значительно более низкая температура замерзания и уменьшение коэффициента линейного термического расширения. С использованием кинетического молибдатного метода установлен характер изменения молекулярных масс кремнекислородных анионов в растворах жидких стекол при разбавлении. Показано, что присутствие фосфатного полимера проявляется не только в интенсификации процесса поликонденсации кремнекислородных анионов, но и в стабилизации свойств системы в целом. Установлена последовательность фазовых превращений при термообработке КРСФ, свидетельствующая о том, что начиная с температуры 150 °С одновременно со структурной реорганизацией триполифосфатного аниона происходит взаимодействие силикатной и фосфатной составляющих с образованием аморфной фазы.

Впервые с использованием рентгеновского метода выполнена сравнительная количественная оценка величины внутренних напряжений в процессе формирования структуры вяжущих систем на основе КРСФ и жидких стекол. Релаксацию внутренних напряжений в системах, включающих фосфатный полимер, мы связываем с уменьшением величины поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Позитивные изменения физико-химических свойств КРСФ нашли свое подтверждение в улучшении эксплуатационных свойств композиционных материалов на их основе: увеличении прочности строительных изделий, улучшении адгезионных характеристик по отношению к металлическим поверхностям. Совместно с ЦНИИСК им В.А. Кучеренко разработаны составы огнезащитных покрытий для стальных строительных конструкций, где КРСФ выполняет функцию связующего. Огневыми испытаниями, моделирующими условия реального пожара, согласно стандарту СЭВ 1000-78, показана возможность повышения предела огнестойкости металлических конструкций до 0,75 ч. Покрытие рекомендовано для применения в промышленном строительстве согласно ТУ 67-1022-89 «Огнезащитное покрытие для стальных конструкций» и ТУ 21-25-322-90 «Покрытие огнезащитное на основе вермикулита марки ОПВ-1».

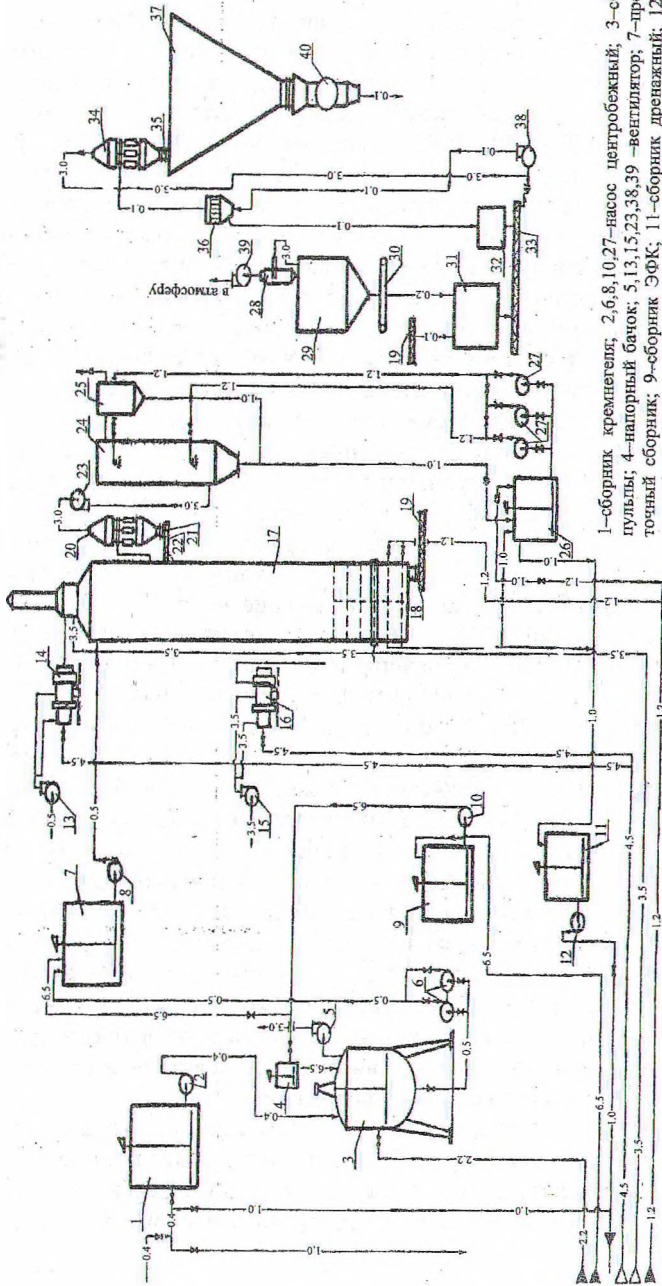
В главе 6 изложены результаты разработки технологии новых и усовершенствования известных химических продуктов из фторсодержащих дисперсных систем.

Технологический процесс производства силикофосфата и его опытно-промышленная проверка. В качестве исходных компонентов использованы кремнегель (отход производства фторида алюминия) и ЭФК.

Технологический процесс включает следующие основные стадии: приготовление транспортабельной пульпы исходных реагентов, термообработку в распылительной сушилке, улавливание, фракционирование и фасовку готового продукта. На опытно-промышленной установке (Гомельский химический завод), основным агрегатом которой была вихревая распылительная сушилка, определена возможность сокращения продолжительности взаимодействия до 1–2 мин при $T = 400\text{--}600^\circ\text{C}$ по сравнению с 1–2 ч в случае неподвижного слоя продукта. При этом достигнута 84–95% -ная степень конверсии исходных компонентов. Подтвердились установленные в лабораторных условиях основные кинетические закономерности взаимодействия в силикофосфатной системе и пути их интенсификации. Уточнение основных технологических параметров производства фосфата кремния, расходных коэффициентов по сырью и энергозатратам, наработка представительных партий продукта (10–12 т), соответствующего ТУ 40 БССР 05-44-89, осуществлена на промышленном оборудовании производства нефелинового антипирена ГХЗ. Технологическая схема приведена на рис. 3.

Процесс сушки и дегидратации исходных компонентов протекал на верхних тарелях распылительной сушилки 17, где движение теплоносителя и продукта организовано параллельно-противоточно. Образование фосфата кремния происходило на прокалочных тарелях. Данные по распределению фтора в продукте (по тарелям распылительной сушилки) в условиях промышленного производства показали, что распыление исходной пульпы в поток топочных газов при $200\text{--}250^\circ\text{C}$ позволяет уже в течение 40 с достигнуть 74–78 % -ной степени обесфторивания продукта. Исследование химической стабильности фосфатов кремния, условия получения которых варьировали в широких пределах, позволили прогнозировать наиболее эффективные области их применения: в качестве силикатизатора в рецептуре силикатных красок; отвердителя и модификатора жидкостекольных композиций при изготовлении литейных форм; антипирена и антисептика в составе древесно-стружечных плит; наполнителя специальных сортов бумаги; удобрений и покрытий на гранулы удобрений пролонгированного действия. Положительные результаты испытаний потребительских свойств явились основанием для разработки технических условий на продукт 3-х марок. Согласно областям использования, в продукте изменяется содержание фосфора в пересчете на P_2O_5 общ и P_2O_5 в/р и рН его 1%- водного раствора. Опыт проверки эксплуатационных свойств силикофосфата выявил наиболее тесную взаимосвязь этих свойств с эффективностью их действия в качестве удобрения, антипирена, силикатизатора, наполнителя.

Учитывая хорошие эксплуатационные свойства силикофосфата и реальную заинтересованность ряда отраслей Беларуси в данном продукте, по заказу концерна Белхимнефтепром разработаны исходные данные для реконструкции на ГХЗ цеха нефелинового антипирена под производство силикофосфата.



1—сборник кремнезема; 2, 6, 8, 10, 27—насос центробежный; 3—сборник пульсы; 4—напорный бак; 5, 13, 15, 23, 38, 39—вентилятор; 7—промежуточный сборник; 9—сборник ЭФК; 11—сборник дренажный; 12—насос погружной; 14, 16—толчки верхняя и нижняя; 17—расширительная сушилка; 18, 21, 35—шлюзовая ленточка; 19, 22, 33—ковшера шнековые; 20, 28, 34—циклон; 24—скруббер; 25—брызгоуловитель; 26—сборник шнековый; 29—бункер оксида кальция; 30, 40—весовой дозатор; 31—измельчитель-десинтегратор; 32—вибромельница; 36—бункер готового продукта; 37—классификатор

Рис. 3. Технологическая схема производства фосфата кремния.

1, 2—вода промышленная; 2, 2—пар насыщенный; 4, 5—природный газ; 0, 1—фосфит кремния; 0, 4—фосфат кремния; 0, 4—отработанный воздух; 1, 0—вода отработанная; 3, 5—воздух сжатый; 6, 5—фосфорная кислота; 0, 2—оксид кальция; 0, 5—пулыла фосфата кремния

Согласно технико-экономической оценке, в сравнении с производством нефелинового антипирена производство силикофосфата является экономически выгодным (один вид привозного сырья вместо двух, более низкий расход фосфорной кислоты – наиболее ценного и дефицитного сырья). Разработанная технология обладает еще рядом достоинств: возможность получения нового, полезного продукта, физико-химические и потребительские свойства которого можно варьировать в широких пределах; возможность утилизации токсичного отхода производства; простота технологического процесса и его патентная чистота.

Разработка технологии осажденного кремнезема в виде пористых микрогранул и высокодисперсного гидрофобного порошка. В главе 4 показано, что методом аммонолиза ФКР возможно получение, наряду с фторсодержащими солями, осажденного дисперсного кремнезема, который по всем показателям соответствует лучшим известным кремнеземным наполнителям. На первом этапе опытно-промышленной проверки технологии из ФКР получен SiO_2 с $S_{\text{уд}} = 70\text{--}100 \text{ м}^2/\text{г}$, что обусловлено периодичностью основных стадий процесса, а также сушкой продукта в неподвижном слое. Свойства продукта в качестве наполнителя проверены в составе протекторных, брекерных, каркасных резин. Физико-механические показатели резин оказались на уровне композитов с БС-120. Установлена более высокая прочность связи резины с кордом по «Н»-методу, что, возможно, связано с высокой степенью гидроксिलирования поверхности частиц полученного продукта. Прочностные характеристики (сопротивление к истиранию, прочность на разрыв) оказались несколько ниже. На Череповецком

ОАО «Аммофос» на полупромышленной установке производительностью 50 т/ч по влажному продукту, включающей эжекторный смеситель, реактор, фильтр-пресс ФПАКМ-25, показана возможность получения белой сажи с $S_{\text{уд}} = 100\text{--}190 \text{ м}^2/\text{г}$. Производительность фильтр-пресса ФПАКМ-25 при $S_{\text{уд}} \text{ SiO}_2 = 96\text{--}108 \text{ м}^2/\text{г}$ составила в среднем $6,4 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, при $S_{\text{уд}} \text{ SiO}_2 = 130\text{--}160 \text{ м}^2/\text{г} - 4,3 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, при $S_{\text{уд}} \text{ SiO}_2 = 170\text{--}190 \text{ м}^2/\text{г} - 3 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ по сухому продукту. В промышленных условиях цеха фтороводорода испытаны и отработаны процессы одностадийной нейтрализации, фильтрации и промывки осадка высокодисперсного оксида кремния (IV). В целом получено более 70 т влажного продукта с $S_{\text{уд}} = 100\text{--}200 \text{ м}^2/\text{г}$. С целью улучшения условий труда при его фасовке и последующем использовании в ряде композитов в условиях опытно-промышленного производства проверена возможность получения в виде пористых микрогранул. Производительность линии по сухому продукту составила 1,5 т/ч. Определены технологические параметры процесса, обеспечивающие получение оксида кремния (IV) с остаточной влажностью $\leq 3\%$. Содержание фракции с размером микрогранул 0,1–0,4 мм составило 96%. Производственные испытания данного продукта в рецептуре каркасной резины показали хорошую распределяемость в резиновых смесях при полном снижении пыления. Физико-механические пока-

затели резины соответствовали уровню серийных резин, содержащих БС-120. Радикальное изменение поверхностных свойств кремнезема (гидрофобизация) и, соответственно, расширение областей использования осуществлено химическим модифицированием кремнезема кремнийорганическими соединениями.

На распылительной сушилке (работа выполнялась в НИИПО, г. Киев) проведена наработка модифицированного SiO_2 со степенью гидрофобности 97,2–99,9%. Носителем являлся оксид кремния (IV), полученный из фторокремниевых растворов на Череповецком ОАО «Аммофос», гидрофобизатором – ГКС-400. С использованием полученного гидрофобного продукта там же приготовлены и успешно испытаны огнетушащие порошки. При хранении гидрофобного оксида кремния (IV) в течение не менее 6 месяцев продукт сохранял физико-химические свойства без изменения. На основании проведенных лабораторных исследований и стендовых испытаний разработан технологический режим гидрофобизации оксида кремния (IV) кремнийорганической эмульсией ГКС-400. Учитывая потребности производства огнетушащих порошков в таком продукте ($\approx 3,5$ тыс. т в год – страны СНГ) взамен модифицированного аэросила, по заказу Череповецкого ОАО «Аммофос» разработаны исходные данные на проектирование опытно-промышленного производства гидрофобного осажденного оксида кремния (IV) мощностью 2000 т/год. Принципиальная технологическая схема представлена на рис. 4. В распылительной сушилке суспензия распыливается диском, вращающимся со скоростью 8000 об/мин; дымовые газы охлаждаются до 140°C , а материал нагревается до 120°C . Для получения продукта на выходе из сушилки в виде пористых микрогранул распыление суспензии, имеющей растекаемость 60–90 мм, осуществляют с помощью центробежно-механической форсунки с тангенциально закрученным потоком под давлением 1,5–2,5 МПа, а температуру сушильного агента поддерживают на входе в сушилку $800\text{--}1000^\circ\text{C}$, на выходе – $120\text{--}240^\circ\text{C}$. Технология позволяет получить БС-120Ф, а также высокодисперсный гидрофобный продукт (степень гидрофобности – 90–99%). В цехе фтороводо рода получено 200 т продукта. Последний использован в качестве наполнителя взамен белой сажи БС-120, а также показана принципиальная возможность применения в качестве упрочняющей добавки при производстве гранулированной мочевины и аммиачной селитры. При содержании его в плаве азотных удобрений в количестве 0,8–1,0% прочность гранул увеличивается в 2 раза по сравнению с составами, содержащими аэросил. При получении фосфата мочевины введение 10–15% белой сажи позволяет увеличить сроки хранения кондиционного продукта с 6 до 8–9 месяцев, что обеспечивает успешное использование ее не только как удобрения, но и как компонента фосфатирующих составов.

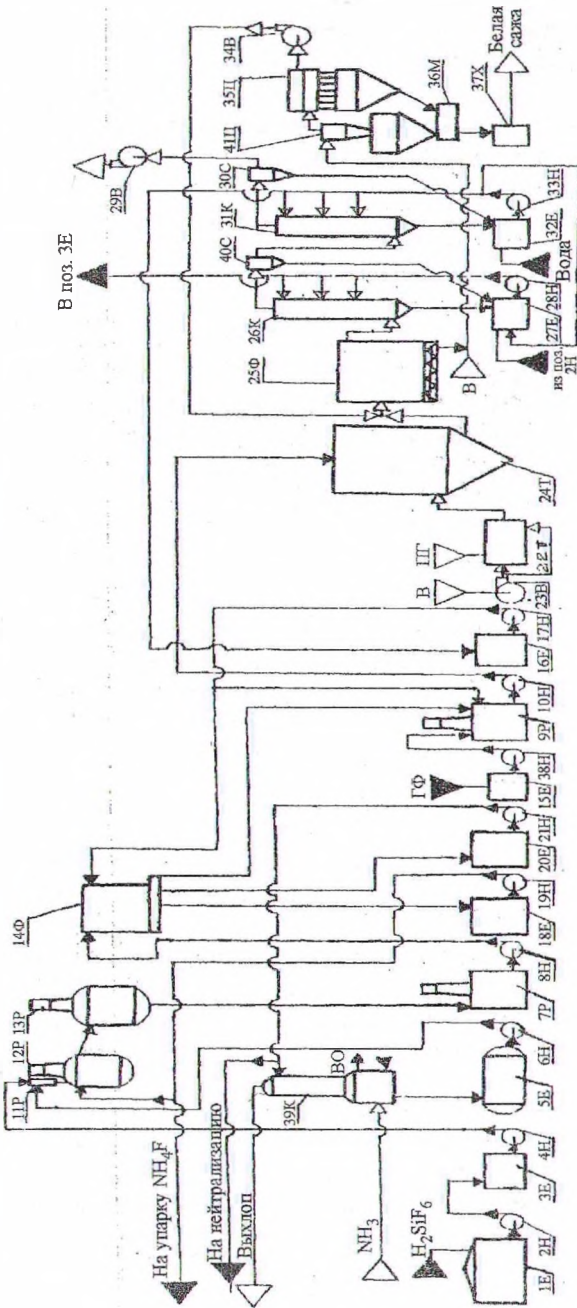


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема производства высокодисперсного оксида кремния (IV) аммиачным гидролизом РФКС:

1E—хранилище

3E—бак кислоты

5E—бак аммиачной воды

7P—сорбник суспензии

9P—рециркулятор

11P—смеситель

12, 13P—реактор

14Ф—фильтр-пресс

15E—бак для гидрофобизатора

16E, 27E, 32E—сорбники

18E—сорбник маточника

20E—сорбник промывных вод

22T—топка

23B, 29B, 34B—вентилятор

24T—сушилка

25Ф—фильтр рукавный

26K, 31K—скруббер

30C, 40C—брызгоуловитель

35Ц—багарейный цикллон

36M—машина уплотнительная

37X—расфасовочная машина

39K—абсорбер

41Ц—циклон

2, 4, 6, 8, 10, 17, 19, 21, 28, 33, 38H—насос

Разработка и опытно-промышленная проверка способа получения МСН из кремнегеля.

Разработана технология получения МСН, включающая стадии термической обработки кремнегеля раствором гидроксида натрия, разделения составляющих образующейся дисперсной системы, последующей кристаллизации в водного метасиликата натрия в политермическом режиме, отделения кристаллов от маточного раствора с возвращением его в голову процесса после предварительного концентрирования.

Опытно-промышленная проверка технологии осуществлена на установке производительностью ≈ 2000 кг/ч. МСН по всем показателям удовлетворяет ТУ 6-18-161-82, причем содержание фтора в продукте не превышает 0,16%. Показано, что соблюдение норм технологического регламента обеспечивает 99,5%-ную степень превращения SiO_2 . Примеси кремнегеля взаимодействуют с раствором гидроксида натрия с образованием алюмосиликата и фторида натрия и осаждаются в твердую фазу на 95–98%. Установлено, что при соблюдении соотношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ в растворе, равного 1,8–2,2, полное осветление раствора МСН происходит в течение 2–3 ч.

Алюмосиликат натрия представлял собой кристаллический продукт типа гидросодалита с размером частиц 1–30 мкм, обладал ионообменной способностью (ИОС) 100–130 мг $\text{CaO}/\text{г}$ продукта и адсорбционной емкостью 0,2 $\text{см}^3/\text{г}$.

Опытно-промышленная партия МСН успешно испытана потребителями: ПТО «Красный октябрь» (г. Речица) для отбелики текстильных тканей и БПО «Белместбытхим» (г. Барановичи) в составе моющих порошков. Найдена новая эффективная область применения МСН: для отделки вискозных материалов (волокон, пленки, нити) взамен более дорогих продуктов NaOH и Na_2SO_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты комплексного физико-химического исследования особенностей химических взаимодействий в системах: $\text{SiO}_2\text{--H}_2\text{O--N}$, где N – моно- и полифосфорная кислоты, NaOH , NH_4F , $\text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{SO}_4$, а также сопровождающих указанные взаимодействия процессов дегидратации, кристаллизации, образования и распада фторокомплексов кремния, гидролиза и поликонденсации кремнекислородных анионов явились основой технологии кремнийсодержащих продуктов, получаемых с использованием компонентов фосфатного сырья: силикофосфата – нового технического продукта многофункционального действия, 9-ти водного метасиликата натрия, композиций на основе растворов полимерных силикатов и фосфатов, оксида кремния (IV) в виде высокодисперсного осажденного порошка или водо- и термостойкого силикагеля на уровне лучших известных аналогов. Разработанные технологии отвечают современным технико-экономическим требованиям и внедрены либо прошли опытно-промышленную проверку.

Основные результаты, полученные в диссертации, сводятся к следующему.

1. Установлены физико-химические особенности кремний - и фосфорсодержащих компонентов, их соотношение, условия термического воздействия, определяющие состав и свойства продуктов взаимодействия в системе оксид кремния (IV) – моно- и полифосфорная кислоты и позволяющие оптимизировать условия образования индивидуальных фосфатов кремния. Научно обоснован выбор в пользу моно- и оксомонофосфатов кремния как наиболее приемлемых технических продуктов с учетом современных требований технологии [8, 9, 58, 59, 66].

2. Впервые оценены кинетические параметры процессов дегидратации, взаимодействия и образования кристаллического продукта при термообработке силикофосфатных систем, определены скорость лимитирующие стадии и пути их интенсификации: предварительная дегидратация исходных компонентов и обеспечение максимальной поверхности контакта между ними [1, 14, 17].

3. Кинетические закономерности образования и распада фторокомплексов кремния при взаимодействии SiO_2 с NH_4F впервые рассмотрены с позиций обратимого гетерогенного химического процесса с участием трех фаз: жидкость – газ – конденсированная среда. Экспериментально установлен и научно обоснован факт ускорения гидролиза фторокомплексов кремния в присутствии катионов аммония. Кинетические характеристики прямого процесса конверсии кремнезема и обратного гидролиза фторокомплексов кремния использованы для расчетов соответствующих реакторов химического растворения и смесителей эжекторного типа с центральным соплом [1, 2,3, 22]. Их достоверность подтверждена опытно-промышленными испытаниями соответствующих технологий.

4. Определены и оптимизированы направления превращения сопутствующих компонентов кремнегеля при термообработке последнего растворами NH_4F , $\text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{SO}_4$, NaOH , H_3PO_4 . Показана возможность получения кондиционных кремнийсодержащих продуктов, а также перспективы использования продуктов конверсии попутных компонентов [5, 11, 12, 62, 64].

5. Расширены представления о возможностях структурной реорганизации кремнеземсодержащих дисперсных фаз, получаемых из фторсодержащих дисперсных систем. Впервые показано, что сочетанием оптимальных физико-химических и технологических факторов возможно получение осажденных кремнеземов, по всем параметрам (удельная поверхность, насыпная плотность, топография гидроксильного покрова) соответствующих лучшим известным аналогам [13, 18, 22 - 25,32, 79, 80, 85, 87]. Удаление фтора из состава дисперсионной среды в виде малорастворимого CaF_2 позволяет радикально изменить схему структурных превращений дисперсной фазы с образованием вместо осажденного кремнезема гидро-, а затем и ксе-

рогеля SiO_2 , структурно-сорбционные характеристики которого можно изменять в широких пределах.

6. Систематическое исследование реакции взаимодействия карбоната кальция с ФКК позволило сделать корректные, отличные от известных в литературе, выводы в отношении стадий, лимитирующих скорость процесса, и определить оптимальные условия получения не только кондиционного фторида кальция, но и водо- и термостойкого силикагеля [1, 27].

7. Показано, что из растворов щелочных силикатов – продуктов термохимической обработки кремнегеля растворами гидроксида натрия – возможно получение путем изогидрической кристаллизации в политермическом режиме кондиционного с точки зрения химического состава и размера кристаллов метасиликата натрия. Впервые установлено, что негативное влияние Al , F -содержащих ионов на скорость роста кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ может быть частично ослаблено созданием оптимальных гидродинамических условий кристаллизации [10 - 12, 67].

8. Установлена природа процессов, лежащих в основе структурной модификации растворов полимерных силикатов натрия и калия в присутствии полимерных фосфатов этих же металлов. Она проявляется не только в изменении распределения молекулярных масс кремнекислородного аниона силикатной составляющей, но и в изменении ряда физических свойств, что позволило разработать на их основе новые материалы, отличающиеся улучшенными механическими и огнезащитными свойствами [1, 19, 35, 36, 77, 82, 83].

9. На основании проведенных исследований разработаны следующие технологические процессы, способные к тиражированию

А. Технология производства силикофосфата – нового технического продукта, являющегося эффективным силикатизатором красок, антипиреном и антисептиком специальных сортов бумаги, удобрением с радиопротекторными свойствами, отвердителем и модификатором жидкостекольных композиций, компонентом покрытия удобрений пролонгированного действия [44, 72-74, 76, 84, 89].

Б. Технология производства осажденного кремнезема из концентрированных фторкремниевых растворов в виде пористых микрогранул и высокодисперсного гидрофобного порошка [79, 80, 85, 87, 88].

В. Технология получения 9 – водного метасиликата натрия из кремнегеля – отхода производства фторида алюминия [9, 66, 68–70].

Г. Технология силикофосфатного связующего как аналога композиций растворов полимерных силикатов и фосфатов, на основе которого создано огнезащитное покрытие по металлу [81–83]. Реальный экономический эффект только от производства связующего за период 1990-1992 гг. составил 2169 тыс. руб., или 1500 000 \$ США.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Монография

1. Мурашкевич А.Н., Жарский И.М. Кремнийсодержащие продукты комплексной переработки фосфатного сырья. – Минск: БГТУ, 2002, – 390 с.

Статьи

2. Исследование кинетики взаимодействия аморфной двуокиси кремния с раствором фторида аммония и серной кислоты / И. П. Наркевич, А. Н. Мурашкевич; Белорусский технологический институт. – Минск, 1976. – 13с. – Деп. в ВИНТИ 8.10.76. – № 3549 – В76 // РЖ: Химия. – 1977. – № 4. – 4Б1226 ДЕП. – С: 190.
3. Наркевич И. П., Мурашкевич А. Н. Кинетика растворения аморфной двуокиси кремния в растворе фтористого аммония. В сб. «Химия и химическая технология». – Минск: Вышэйшая школа, 1977. – вып. 12. – С. 41–43.
4. Мурашкевич А. Н., Печковский В. В., Зазулов В. А. Влияние природы активного кремнезема на концентрацию поверхностных гидроксильных групп // Журн. прикл. химии. – 1978. – Т. 51, № 12. – С. 2641–2644.
5. Наркевич И.П., Мурашкевич А.Н., Гаврилюк Н.И. Осаждение аммонийного криолита из растворов фторида и сульфата аммония // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. – 1978, – № 1. – С. 5–11.
6. Печковский В.В., Мурашкевич А.Н., Босенко А. М., Шепелева В.В. Приготовление питательных солей с низким содержанием фтора для выращивания кормовых дрожжей // Гидролизная и лесохимическая промышленность. – 1981. – № 3. – С. 12–13.
7. Маркина А.Я., Ревяко М.М., Полуянович Б.Я., Мурашкевич А.Н. Использование в качестве наполнителя для сополимеризации этилена с винилацетатом кремнегеля - отхода производства фторида алюминия // Научно-техн. реферат. сб. «Производство и переработка пластмасс и синтетических смол». М.: НИИТЭХИМ. – 1983. – №4. – С. 44 – 46.
8. Мурашкевич А. Н., Печковский В. В., Чубаров А. В., Ивкович Н. А. Исследование взаимодействия аморфного кремнезема с фосфорной кислотой // Журн. неорган. химии. – 1983. – Т. 28, № 9. – С. 2190 – 2195.
9. Мурашкевич А. Н., Печковский В. В., Мельникова Р. Я., Баранникова Т. И., Чубаров А. В. Исследование силикофосфатов // Журн. неорган. химии. – 1984. – Т. 29, № 12. – С. 3014 – 3018.
10. Мурашкевич А. Н., Воробьев Н. И., Печковский В. В., Сечко С. И., Пименов В. В. Получение метасиликата из кремнегеля – отхода производства фторида алюминия // Хим. пром. – 1986. – № 11. – С. 700.
11. Воробьев Н. И., Мурашкевич А. Н., Печковский В. В., Сечко С. И., Березуцкий С. С., Ивкович Н. А. О процессе и продуктах термохимиче-

- ской обработки кремнегеля раствором гидроксида натрия // Журн. прикл. химии. – 1987. – № 5. – С. 972 – 977.
12. Мурашкевич А. Н., Воробьев Н. И., Сечко С. И., Белов С. А. Изучение кристаллизации девятиводного метасиликата натрия из силикатных растворов // Журн. прикл. химии. – 1987. – № 10. – С. 2240 – 2246.
 13. Громова И. Н., Печковский В. В., Мурашкевич А. Н. Изучение процесса осаждения диоксида кремния из растворов кремнефтористоводородной кислоты // Химия и хим. технология: Сб. ст. – Минск: Университетское, 1989. – Вып. 3. – С. 20 – 24.
 14. Мурашкевич А. Н., Печковский В. В. Воробьев Н. И., Меженцев А. А. Стругач Л. С. Исследование кинетики взаимодействия аморфного диоксида кремния с фосфорной кислотой // Журн. прикл. химии. – 1989. – № 10. – С. 2175 – 2179.
 15. Мурашкевич А. Н., Тетеревков А. И., Меженцев А. А. Термодинамический анализ реакций в системе аморфный кремнезем – фосфорная кислота // Химия и хим. технология: Межведомственный сб. – Минск: Университетское, 1990. – Вып. 4. – С. 12 – 15.
 16. Мурашкевич А. Н., Громова И. Н., Полойко В. И., Пинасв Г. Ф., Прохоренко М. Д., Калинина В. Н. Взаимодействие гексафторкремниевой кислоты с фторидом аммония в водных растворах // Журн. неорганической химии. – 1990. – Т. 35, № 6. – С. 1397 – 1401.
 17. Мурашкевич А. Н., Воробьев Н. И., Печковский В. В., Меженцев А. А., Стругач Л. С., Соико Т. И. О кинетике взаимодействия кремнегеля-отхода производства фторида алюминия с фосфорной кислотой // Журн. прикл. химии. – 1991. – Т. 64, № 2. – С. 272 – 275.
 18. Мурашкевич А. Н., Мардилович П. П., Лысенко Г. И., Полойко В. И. Структурное расположение силанольных групп некоторых дисперсных кремнезёмов-наполнителей по данным ИК-спектроскопии и гравиметрии // Журн. прикл. спектроскопии. – 1992. – Т. 57, № 3–4. – С. 246 – 252.
 19. Мурашкевич А. Н., Латушко Т. Я. Сравнительное исследование растворов щелочных силикатов и силикофосфатных водных композиций кинетическим молибдатным методом. Рукопись депонирована в БелНИИНТИ, № 1018-692; Минск, 1992. – 12 с.
 20. Мещерякова Е. В., Макагун Л. В., Мурашкевич А. Н. Применение фосфорсодержащих пигментов для наполнения бумаги // Химия и химическая технология: Труды БГТУ. – Минск, 1996. – Вып. 3. – С. 41 – 44.
 21. Мурашкевич А. Н., Громова И. Н., Жарский И. М. О взаимосвязи условий получения и свойств кремнезёмов, осажденных из фторокремниевых растворов // Журн. прикл. химии. – 1997. – Т. 70, № 6. – С. 913 – 920.
 22. Мурашкевич А. Н., Жарский И. М., Полойко В. И. Кинетика и механизм гидролиза гексакоординационных фторокомплексов кремния в присутствии катиона аммония // Журн. неорганической химии. – 1998. – Т. 43, № 1. – С. 106–111.

23. Мурашкевич А. Н., Жарский И. М. Структурные и фильтрационные характеристики кремнеземов, осажденных из фторокремниевой кислоты и ее аммонийной соли // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 1999. – № 4. – С. 35 – 40.
24. Мурашкевич А. Н., Жарский И. М. О получении осажденного диоксида кремния из фторокремниевых растворов в условиях повышенного содержания электролита в дисперсионной среде // Журн. прикл. химии. – 1999. – Т. 72, № 9. – С. 1424–1429.
25. Мурашкевич А. Н., Жарский И. М. О процессе и продуктах двустадийного осаждения кремнеземов из фторокремневых растворов // Журн. прикл. химии. – 2000. – Т. 73, № 10. – С. 1615–1619.
26. Мурашкевич А. Н. Методы направленного регулирования коллоидно-химических свойств дисперсных систем из фторокремневых соединений: Труды БГТУ. – серия 3. – 2000. – Вып. 8. – С. 90 – 107.
27. Мурашкевич А. Н., Куницкая О. М., Жарский И. М. Взаимодействие карбоната кальция с фторокремниевой кислотой // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2001. – № 1. – С. 5–11.

Тезисы докладов

28. Наркевич И. П., Печковский В. В., Мурашкевич А. Н. Исследование условий получения белой сажи из кремнегеля - отхода производства фтористого алюминия // «Тезисы докладов X Всесоюзной научной межвузовской конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений». – Днепропетровск. – 1976. – С. 8 – 9.
29. Мурашкевич А. Н., Островский Л. К., Гребенько Н. В. Синтез и исследование двуокиси кремния, модифицированной фосфатом хрома // Материалы Всес. научно-техн. конференции XII «ТНВ и минеральных удобрений». – Чимкент. – 1981. – Т. 1. – С. 588.
30. Мурашкевич А. Н. Силикофосфаты в качестве связующего огнеупорных и кислотостойких композиций // Тезисы Шестой Всесоюзн. конф. по фосфатам «Фосфоты-84». – Алма-Ата. – 1984. – Ч. 2. – С. 309.
31. Мурашкевич А. Н., Воробьев Н. И., Полойко В. И. Получение высококачественной белой сажи из кремнефтористоводородной кислоты // Тезисы докл. XIV Всесоюзн. научно-техн. конф. по технологии неорган. веществ и минер. удобрений. – Львов. – 1988. – Ч. 1. – С. 7.
32. Мурашкевич А. Н., Воробьев Н. И., Печковский В. В., Меженцев А. А. Пути рационального использования кремнегеля - отхода производства фторида алюминия // Тезисы докл. IX Всесоюзн. симпозиума по химии неорган. фторидов. – Череповец. – 1990. – Ч. 2. – С. 235.
33. Мурашкевич А. Н., Громова И. Н., Воробьев Н. И., Полойко В. И., Белякова Л. В., Коряков В. В. Разработка технологии производства высокодисперсного диоксида кремния из гексафторкремниевой кислоты // Тезисы докл. IX Всесоюзн. симпозиума по химии неорган. фторидов. – Череповец. – 1990. – Ч. 2. – С. 236.

34. Мурашкевич А. Н., Воробьев Н. И., Меженцев А. А., Стругач Л. С. Получение и применение силикофосфата // Всесоюзный семинар «Фосфатные материалы»: Тезисы докл. АН СССР. – Апатиты, 1990. – С. 148.
35. Мурашкевич А. Н., Жижкевич И. В., Ивкович Н. А., Малашенок И. Е. Исследование особенностей свойств силикофосфатных водных композиций (СФВК) // Всесоюзный семинар «Фосфатные материалы»: Тезисы докл. АН СССР. – Апатиты, 1990. – С. 149.
36. Савицкая Н. И., Сорин В. С., Воробьев Н. И., Мурашкевич А. Н. Огнезащитное покрытие для стальных строительных конструкций // Всесоюзный семинар «Фосфатные материалы»: Тезисы докл. АН СССР. – Апатиты, 1990. – С. 195.
37. Мурашкевич А. Н., Воробьев Н.И., Меженцев А.А Химическая стабильность силикофосфатов // Тезисы докл. XV Всесоюз. конф. по хим. технол. неорган. веществ. – Казань. – 1991. – С. 14.
38. Мурашкевич А. Н., Воробьев Н. И., Меженцев А. А. Кинетические закономерности образования некоторых низкомолекулярных производных кремния // XI Совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. – Минск., 1992. – С. 99.
39. Мурашкевич А. Н., Воробьев Н. И., Меженцев А. А., Полойко В. И., Лагушко Т. Я. Пути утилизации кремнийсодержащих отходов производств фосфорных удобрений // XV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Минск: Наука и техника, 1993 – Т. 2. – С. 356–357.
40. Мурашкевич А. Н., Жарский И. М., Полойко В. И. Получение кондиционных кремнийсодержащих продуктов из отходов производств фосфорных удобрений // Международная научная конференция «Проблемы промышленной экологии и комплексная утилизация отходов производства». – Витебск, 1995. – С. 25.
41. Мурашкевич А. Н., Жарский И. М. Пути целенаправленного регулирования коллоидно-химических свойств дисперсных систем, получаемых из фторокремневых растворов // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Москва, 1998. – Т. 1. – С. 219.
42. Мурашкевич А. Н., Жарский И. М., Вашина В. Г., Камлюк Т. В. Особенности гидролиза и поликонденсации структурообразователя при формировании композитов на основе SiO_2 // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Казань, 2003. – Т. 1. – С. 102.
43. Силикофосфат. ТУ РБ 02071837–10-93; Введ. 10.01.94.-Минск: Белстандарт, 1996. – 13 с.
44. Разработать технологический процесс получения кондиционных кремнийсодержащих продуктов с использованием отходов производств фосфорных удобрений: Отчет о НИР (заключит.) / БГТУ; Рук. темы Н. И. Воробьев; №ГР 1994814. – Минск, 1994. – 135 с.

Авторские свидетельства и патенты

45. А. с. 489749 СССР, МКИ² С05с 9/02. Способ получения гранулированного сложно-смешанного удобрения / В. В. Печковский, И. П. Наркевич, В. И. Шестаков, А. Н. Мурашкевич (СССР). – № 1974610/23-26; Заявл. 11.12.73; Оpubл. 30.10.75, Бюл. № 40 // Откр. Изобр. Пром. обр. Тов. зн. – 1975. – № 40. – С. 57.
46. А. с. 551254 СССР, МКИ² С01F7/54. Способ получения аммонийного криолита / В. В. Печковский, И. П. Наркевич, А. Н. Мурашкевич, В. И. Шестаков, Г. П. Коледа (СССР). – № 2075024/26; Заявл. 11.11.74; Оpubл. 25.03.77, Бюл. № 11 // Откр. Изобр. Пром. обр. Тов. зн. – 1977. – № 11. – С. 68.
47. А. с. 565011 СССР МКИ² С 01В 33/12. Способ получения белой сажи / И. П. Наркевич, В. В. Печковский, В. И. Шестаков, А. Н. Мурашкевич (СССР). – № 2043565/26; Заявл. 10.07.74; Оpubл. 15.07.77, Бюл. № 26 // Откр. Изобр. Пром. обр. Тов. зн. – 1977. – № 26. – С. 44.
48. А. с. 572431 СССР МКИ² С01В 33/18. Способ получения белой сажи / И. П. Наркевич, В. В. Печковский, В. И. Шестаков, А. Н. Мурашкевич, М. К. Чистяков (СССР). – № 2051229/26; Заявл. 25.07.74; Оpubл. 15.09.77, Бюл. № 34 // Откр. Изобр. Пром. обр. Тов. зн. – 1977. – № 34. – С. 48.
49. А. с. 780486 СССР, МКИ³ С08L 9/00, С08К 3/36. Вулканизируемая композиция на основе ненасыщенного каучука / П. К. Липлянин, М. А. Колесниченко, В. В. Печковский, А. Н. Мурашкевич, А. А., Михайлова, Н. Н. Лежнев, Н. А. Силаева, И. Д. Балан (СССР). – № 2779632/23-05; Заявл. 14.06.79; Не публ.
50. А. с. 814858 СССР, МКИ³ С01В 33/12. Способ получения двуокиси кремния / И. П. Наркевич, В. В. Печковский, А. Н. Мурашкевич, В. В. Шепелева (СССР). – № 2721085/23-26; Заявл. 5.02.79; Оpubл. 23.03.81, Бюл. № 11 // Откр. Изобр. Пром. обр. Тов. зн. – 1981. – № 11. – С. 84.
51. А. с. 835952 СССР, МКИ³ С01В 25/41. Способ получения полифосфата натрия ограниченной растворимости / А. Н. Мурашкевич, М. И. Кузьменков, В. В. Севостьянова (СССР). – № 2792288/23-26; Заявл. 9.07.79; Оpubл. 7.06.81, Бюл. № 21 // Откр. Изобр. Пром. обр. Тов. зн. – 1981. – № 21. – С. 109.
52. А. с. 835955 СССР, МКИ³ С01В 33/18. Способ получения двуокиси кремния, содержащей фосфат хрома / В. В. Печковский, А. Н. Мурашкевич, Л.К. Островский, Н. В. Гребенько (СССР). – № 2795172/23-26; Заявл. 9.07.79; Оpubл. 7.06.81, Бюл. № 21 // Откр. Изобр. Пром. обр. Тов. зн. – 1981. – № 21. – С. 110.
53. А. с. 852847 СССР, МКИ³ С05С 1/02. Способ получения гранулированного азотного удобрения / В. В. Печковский, А. Н. Мурашкевич (СССР). – № 2729956/23-26; Заявл. 23.02.79; Оpubл. 7.08.81, Бюл. № 29 // Откр. Изобр. Пром. обр. Тов. зн. – 1981. – № 29. – С. 112.

54. А. с. 880977 СССР, МКИ³ С01В 33/18 Способ получения двуокиси кремния / В. В. Печковский, А. Н. Мурашкевич, В. В. Шепелева, А. Г. Поживилко (СССР). – № 2896821/23-26; Заявл. 14.03.80; Опубл. 15.11.81, Бюл. №42 // Откр. Изобр. Пром. обр. Тов. зн. – 1981. – № 42. – С. 117.
55. А. с. 907125 СССР, МКИ³ Состав для изготовления бумаги /В.В. Печковский, В. Л. Колесников, А. Н. Мурашкевич, Л. Ю. Малицкая, П. Ф. Белогууров (СССР). – № 29447551/29-12; Заявл. 30.06.80; Опубл. 23.02.82, Бюл. №7 // Откр. Изобр. Пром. обр. Тов. зн. – 1982. – № 7. – С. 127.
56. А. с. 922069 СССР, МКИ³ С01В33/32. Способ получения калийного жидкого стекла / А. Н. Мурашкевич, В. В. Печковский, В. В. Шепелева, И. Н. Породинская (СССР). – № 2983485/23-26; Заявл. 17.09.80; Опубл. 23.04.82, Бюл. № 15 // Откр. Изобр. Пром. обр. Тов. зн. – 1982. – № 15. – С. 113.
57. А. с. 937418 СССР, МКИ³ С04В 33/26. Состав для электроизоляционной керамики /М.И. Кузьменков, В.В. Печковский, А.Н. Мурашкевич, Н. М. Кириллова (СССР). – № 3008912/29-33; Заявл. 26.11.80; Опубл. 23.06.82, Бюл. № 23 // Откр. Изобр. Пром. обр. Тов. зн. – 1982. – № 23 – С. 104.
58. А. с. 975571 СССР, МКИ³ С01В 25/26. Способ получения ортофосфата кремния / А. Н. Мурашкевич, В. В. Печковский, А. Г. Поживилко, И. Е. Малашонок (СССР). – № 3284860/23-26; Заявл. 25.03.81; Опубл. 15.09.82, Бюл. № 43. 1982 // Откр. Изобр. Пром. обр. Тов. зн. – 1982. № 43. – С. 111.
59. А. с. 1033430 СССР, МКИ³ С01В 25/26. Способ получения двузамещенного фосфорнокислого кремния / А. Н. Мурашкевич, В. В. Печковский, В. В. Шепелева, Н. А. Ивкович (СССР). – № 3363807/23-26; Заявл. 11.12.81; Опубл. 7.08.83, Бюл. № 29, 1983 // Откр. Изобр. – 1983. – № 29. – С. 68.
60. А. с. 1038323 СССР, МКИ⁴ С04В 35/04. Огнеупорная масса / А. Н. Мурашкевич, М. И. Кузьменков, В. В. Печковский, В. В. Шепелева (СССР). – № 333125/29-33; Заявл. 4.06.81; Опубл. 30.08.83, Бюл. № 32, 1983 // Откр. Изобр. – 1983. – № 32. – С. 84.
61. А. с. 1038329 СССР, МКИ⁴ С04В 11/04 Способ переработки шлама станции нейтрализации сточных вод производства фосфорных удобрений /И. П. Наркевич, В. В. Печковский, А. Н. Мурашкевич, В. Ф. Кармышов, В. С. Стрельченко (СССР). – № 3389566/23-26; Заявл. 2.02.82; Опубл. 30.08.83, Бюл. № 32, 1983 // Откр. Изобр. – 1983. – № 32. – С. 85.
62. А. с. 1121233 СССР, МКИ¹ Способ получения силиката натрия / И. П. Наркевич, А. Н. Мурашкевич, В. В. Печковский, В. С. Стрельченко, О. П. Шаповалова (СССР). – № 3617089/23-26; Заявл. 8.07.83; Опубл. 30.10.84, Бюл. № 40, 1984 // Откр. Изобр. – 1984. – № 40. – С. 60.

63. А. с. 1130526 СССР, МКИ³ С01В 33/18. Способ получения белой сажи / А. Н. Мурашкевич, И. П. Наркевич, В. В. Печковский, Л. И. Киркач, Т. М. Черевина, В. И. Шестаков, М. К. Чистяков, В. М. Введенская (СССР). – № 3624274/23-26; Заявл. 15.07.83; Оpubл. 23.12.84, Бюл. № 47 // Откр. Изобр. – 1984. – № 47. – С. 75.
64. А. с. 1184810 СССР, МКИ⁴ С01В 33/26. Способ получения алюмосиликата натрия / А. Н. Мурашкевич, В. В. Печковский, Н. П. Старовойтов, С. И. Сечко, И. И. Бобровский (СССР) – № 3763068/23-26; Заявл. 29.06.84; Оpubл. 15.10.85, Бюл. № 38, 1985 // Откр. Изобр. – 1985. – № 38. – С. 79.
65. А. с. 1186611 СССР, МКИ⁴ С05С 9/00. Способ получения фосфата мочевины / А. Н. Мурашкевич, М. И. Кузьменков, В. В. Шепелева, В. В. Печковский (СССР). – № 3605665/23-26; Заявл. 13.06.83; Оpubл. 23.10.85, Бюл. № 39 // Откр. Изобр. – 1985. – № 39. – С. 105.
66. А. с. 1214586 СССР, МКИ³ С01В 25/42. Способ получения пирофосфата кремния / А. Н. Мурашкевич, В. В. Печковский, В. В. Шепелева (СССР). – № 3688179/23-26; Заявл. 6.01.84; Оpubл. 28.02.86, Бюл. № 8. 1986 // Откр. Изобр. – 1986. – № 8. – С. 123.
67. А. с. 1286514 СССР, МКИ⁴ С01В 33/32. Способ получения девятиводного метасиликата натрия / А. Н. Мурашкевич, Н. И. Воробьев, С. И. Сечко, Н. П. Старовойтов (СССР). – № 3938445/31-26; Заявл. 18.06.85; Оpubл. 30.01.87, Бюл. № 4 // Откр. Изобр. 1987. – № 4. – С. 83.
68. А. с. 1288176 СССР, МКИ⁴ С05В 1/2. Способ получения простого суперфосфата / А. Н. Мурашкевич, М. И. Кузьменков, Н. А. Дятловская, Е. Н. Дуброва (СССР) – № 3899085/31-26; Заявл. 22.05.85; Оpubл. 7.02.87, Бюл. № 5 // Откр. Изобр. 1987. – № 5. – С. 85.
69. А. с. 1361205 СССР, МКИ⁴ D01F 2/00. Способ получения целлофановой пленки для изготовления оболочки сосисок / И. Ф. Александрович, А. Н. Мурашкевич, В. В. Печковский, Б. В. Цирлинский, Н. И. Воробьев, С. И. Сечко (СССР). – № 4064432/23-05; Заявл. 29.04.86; Оpubл. 23.12.87, Бюл. № 47 // Откр. Изобр. – 1987. – № 47. – С. 122.
70. А. с. 1361206 СССР, МКИ⁴ D01F 2/06. Способ получения вискозной текстильной нити / И. Ф. Александрович, А. Н. Мурашкевич, Н. И. Воробьев, Г. В. Орлова, Т. И. Сойко (СССР). – № 40644385/23-05; Заявл. 29.04.86; Оpubл. 23.12.87, Бюл. № 47 // Откр. Изобр. – 1987. – № 47. – С. 122.
71. А. с. 1386679 СССР, МКИ⁴ D01F 2/08. Способ получения вискозного волокна / И. Ф. Александрович, А. Н. Мурашкевич, Г. В. Орлова, М. А. Титов, В. В. Печковский, Т. И. Сойко (СССР). – № 4064436/23-05; Заявл. 29.04.86; Оpubл. 7.04.88, Бюл. № 13 // Откр. Изобр. – 1988. – № 13. – С. 127.
72. А. с. 1424937 СССР, МКИ⁴ В22С 1/10, 1/18. Смесь для изготовления линейных форм и стержней / Д. М. Кукуй, М. Н. Корженевич, В. В. Печ-

- ковский, А. Н. Мурашкевич, А. А. Меженцев, В. А. Есепкин, Н. Д. Мыльникова (СССР). – № 4213346/31-02; Заявл. 19.03.87; Опубл. 23.09.88, Бюл. № 35 // Откр. Изобр. – 1988. – № 35. – С. 40.
73. А. с. 1432033 СССР, МКИ⁵ С04В 28/34. Способ получения отвердителя жидкого стекла / А. Н. Мурашкевич, А. А. Меженцев, Н. И. Воробьев, В. В. Печковский, В. С. Стрельченко, Н. П. Старовойтов (СССР). – № 4085956/31-33; Заявл. 4.07.86; Опубл. 23.10.88, Бюл. № 39 // Откр. Изобр. – 1988. – № 39. – С. 74.
74. А. с. 1574582 СССР, МКИ⁵ С05С ½. Состав для покрытия гранул минеральных удобрений / В. В. Печковский, Е. Д. Дзюба, С. И. Кулешова, А. Н. Мурашкевич, Л. А. Щербакова, И. А. Юшкевич, Г. В. Пироговская, А. А. Алексейчук (СССР). – № 4384028/31-26; Заявл. 25.02.88; Опубл. 30.06.90, Бюл. № 24 // Откр. Изобр. – 1990. – № 24. – С. 86.
75. А. с. 1577257 СССР, МКИ⁵ С04В 28/34. Сырьевая смесь для изготовления строительных изделий / А. Н. Мурашкевич, Н. И. Воробьев, В. В. Печковский, Л. А. Щербакова, В. С. Сорин, И. Р. Ладыгина (СССР). – № 4368617/23-33; Заявл. 25.01.88; Не публ.
76. А. с. 1592277 СССР, МКИ⁵ С01В 25/26. Способ получения фосфата кремния / А. Н. Мурашкевич, Н. И. Воробьев, В. В. Печковский, А. А. Меженцев, Л. С. Стругач (СССР). – № 4444544/31-26; Заявл. 21.06.88; Опубл. 15.09.90, Бюл. № 34 // Откр. Изобр. – 1990. – № 34. – С. 101.
77. А. с. 1616057 СССР, МКИ⁵ С05С 9/00. Способ получения карбамида с фосфатным покрытием / В. В. Печковский, Е. Д. Дзюба, С. И. Кулешова, А. Н. Мурашкевич, А. А. Меженцев, И. М. Богдевич, Г. В. Пироговская, Г. Н. Калецкая, И. А. Юшкевич, Е. И. Шигаева (СССР). – № 4708841/31-26; Заявл. 31.05.89; Не публ.
78. А. с. 1616058 СССР, МКИ⁵ С05С 9/00. Азотсодержащее удобрение / И. М. Богдевич, Г. В. Пироговская, И. А. Юшкевич, Е. И. Шагиева, Г. Н. Калецкая, И. А. Богомаз, В. В. Печковский, Е. Д. Дзюба, С. И. Кулешова, А. Н. Мурашкевич, А. А. Меженцев (СССР). – № 4716730/31-26; Заявл. 31.05.89; Не публ.
79. А. с. 1641773 СССР, МКИ³ С01В 33/18. Способ получения высокодисперсного диоксида кремния / А. Н. Мурашкевич, Н. И. Воробьев, Л. В. Белякова, В. В. Печковский, В. И. Полойко, И. Н. Громова, С. В. Нутрихина, С. Н. Мальчугин, П. С. Кислицин (СССР). – № 4482233; Заявл. 26.07.88; Опубл. 15.04.91, Бюл. № 14 // Откр. Изобр. – 1991. – № 14. – С. 83.
80. А. с. 1685870 СССР, МКИ⁵ С01В 33/18. Способ получения диоксида кремния / А. Н. Мурашкевич, В. И. Полойко, Н. И. Воробьев, В. В. Бабкин, Л. В. Белякова, И. Н. Громова, С. В. Нутрихина, А. П. Кулак (СССР). – № 4715201/26; Заявл. 2.06.89; Опубл. 23.10.91, Бюл. № 39 // Откр. Изобр. – 1991. – № 39. – С. 88.

81. А. с. 1690376 СССР, МКИ C09D 1/02. Способ получения силикофосфатной водной композиции / А. Н. Мурашкевич, Н. И. Воробьев, Л. А. Щербакова, В. В. Печковский, И. В. Жишкевич, В. С. Сорин, Н. И. Савицкая (СССР). – № 4696948/05; Заявл. 07.04.1989; Не публ.
82. А. с. 1706202 СССР, МКИ C09D 5/18 C04B 12/02. Сырьевая смесь для получения силикофосфатного связующего / А. Н. Мурашкевич, Н. И. Воробьев, В. В. Печковский, В. С. Сорин, Г. А. Кесоян, И. Р. Ладыгина, Е. Б. Мельников (СССР). – № 4240790/33; Заявл. 9.03.1987; Не публ.
83. Пат. 1720247 Российской Федерации, МКИ⁵ C04B 28/34. Сырьевая смесь для изготовления огнезащитного покрытия / А. Н. Мурашкевич, Н. И. Савицкая, В. С. Сорин, Н. И. Воробьев, И. В. Ланцова, В. В. Силантьев, С. Г. Михайлов (РФ). – № 4847118; Заявл. 30.05.1990; Не публ.
84. А. с. 1742275 СССР, МКИ⁵ C05B 13/06. Фосфорное удобрение / А. Н. Мурашкевич, Г. В. Пироговская, В. В. Печковский, И. А. Юшкевич, А. А. Меженцев, Н. И. Воробьев, И. А. Юшкевич, А. А. Меженцев, С. И. Кулешова, Е. И. Шагиева, И. А. Богомаз, Л. В. Борщевская (СССР). – № 4655896/26; Заявл. 27.02.89; Опубл. 23.06.92, Бюл. № 23 // Откр. Изобр. – 1992. – № 23. – С. 68.
85. А. с. 1765117 СССР, МКИ³ C01B 33/18. Способ сушки суспензии белой сажки / А. Н. Мурашкевич, Н. И. Воробьев, В. И. Полуйко, В. В. Коряков, П. К. Липлянин, Н. В. Высоцкая, Л. В. Белякова, Б. К. Демидович, В. А. Лебедева, Л. Н. Туровский, И. Н. Громова, П. В. Васильев, С. А. Быкова (СССР) – № 4784036/26; Заявл. 25.12.89; Опубл. 30.09.92, Бюл. № 36 // Откр. Изобр. – 1992. – № 36. – С. 87.
86. Пат. 1813709 Российской Федерации, МКИ⁵ C01B 25/26. Способ получения фосфата кремния / А. Н. Мурашкевич, Н. И. Воробьев, А. А. Меженцев, В. В. Коряков, Т. А. Соколова, С. Э. Буда, В. А. Самсонов, Л. И. Мальцев (РФ). – № 4913787/26; Заявл. 25.02.91; Опубл. 7.05.93, Бюл. № 17 // Откр. Изобр. – 1993. – № 17. – С. 101.
87. Пат. № 2019506 Российской Федерации, МКИ⁵ C01B 33/18. Способ получения высокодисперсного диоксида кремния / А. Н. Мурашкевич, Л. В. Белякова, Н. И. Воробьев, С. М. Карпеко, И. Н. Громова, А. В. Шугай (РФ). – № 4945667/26. Заявл. 17.06.91; Опубл. 15.09.94, Бюл. № 17 // Откр. Изобр. – 1994. – № 17. – С. 106.
88. Пат. 2022923 Российской Федерации, МКИ⁵ C01B 33/18. Способ получения высокодисперсного диоксида кремния / И. Н. Громова, А. Н. Мурашкевич, А. В. Шугай, В. И. Кузнецов, П. А. Никопензиус (РФ). – № 4948326; Заявл. 22.05.91; Опубл. 15.11.94, Бюл. № 21 // Откр. Изобр. – 1994. – № 21. – С. 56.
89. Пат. 1292 С1 ВУ, МПК⁶ C05B 13/06. Фосфорное удобрение, снижающее уровень радиоктивного загрязнения сельскохозяйственной продукции / Г. В. Пироговская, А. Н. Мурашкевич, И. А. Богомаз, А. А. Меженцев, И. М. Богдевич, И. М., Жарский, В. У. Агеев, Н. И. Воробьев, В. А. Самсонов, И. П. Михалко, Л. И. Мальцев, А. С. Жулаева, Л. Ф. Панцакова (РБ). – № 1857; Заявл. 31.03.94; Опубл. 16.09.96 // Афицыны бюлетэнь. Дзярж. Пат. Ведамства РБ. – 1996. – № 7. – С. 5.

РЭЗІЮМЭ

Мурашкевіч Ганна Мікалаеўна

**ФІЗІКА-ХІМІЧНЫЯ АСНОВЫ ТЭХНАЛОГІІ
КРЭМНІЙЗМЯШЧАЛЬНЫХ ПРАДУКТАЎ, АТРЫМЛІВАЕМЫХ
З АДЫХОДАЎ І ПАБОЧНЫХ ПРАДУКТАЎ ВЫТВОРЧАСЦІ
ФОСФАРНЫХ УДАБРЭННЯЎ**

Ключавыя словы: фасфаты крэмнію, метасілікаты натрыю, фторы-ставадародная кіслата, гідроліз, полікандэнсацыя, кінетыка, крышталізацыя, гідрафабізацыя, высокадысперсны крэменязём, ксергель, сілікатызатар, ацвярджальнік, угнаенне пралангіраванага дзеяння, вогнетрываласць.

Прадметам даследавання з'яўляліся рэакцыі ўзаемадзеяння аксіду крэмнію (IV) з растворамі натрый-, фтор-, і фосфарзмяшчальных злучэнняў кіслотна-асноўнага і солевага тыпу, а таксама фізіка-хімічныя працэсы, якія суправаджаюць адзначаныя рэакцыі (дэгідратацыя, крышталізацыя, гідроліз, полікандэнсацыя).

Мэта даследавання – распрацоўка навуковых асноў тэхналогіі крэмніязмяшчальных прадуктаў на базе другой сыравіны вытворчасці фосфарных удабрэнняў, а таксама абгрунтаванне мэтазгоднасці іх выкарыстання ў шэрагу галін тэхнікі.

З выкарыстаннем рэнтгенаграфіі, аптычнай і электроннай мікраскапіі, цітраметрыі, комплекснага дыферэнцыяльна-тэрмічнага аналізу і іншых метадаў выканана сістэматычнае даследаванне хіміі і кінетыкі працэсаў у сістэме: аксід крэмнію (VI) – вада пры ўзаемадзеянні з мона- і поліфосфарнай кіслотамі, фтарыдам амонію і сумессю ($\text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{SO}_4$) пры тэмпературах 278–1273 К. Вызначаны ўмовы ўтварэння і мэтанакіраванага змянення стану фторзмяшчальных дысперсных сістэм з атрыманнем прадуктаў жадаемай структуры і ўласцівасцяў.

Распрацаваны новыя тэналагічныя працэсы вытворчасці з кашчэптрывалых фторзмяшчальных раствораў і крэменягелю (адыходу вытворчасці AlF_3) высокадысперснага крэменязёму ў выглядзе порыстых мікрагранул і гідрафобнага парашку, кандыцыйнага метасілікату натрыю, сілакафасфату – новага тэхнічнага прадукту многафункцыянальнага прызначэння, сілікафасфатнага в'язучага.

Усе распрацаваныя тэхналогіі прайшлі апрабаванне на прамысловых прадпрыемствах, здольныя да тыражавання, некаторыя з іх укаранены ў прамысловасці.

Мурашкевич Анна Николаевна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ ОТХОДОВ И ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРОИЗВОДСТВА ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ

Ключевые слова: фосфаты кремния, мета- и полисиликаты натрия, фторкремниевая кислота, гидролиз, поликонденсация, кинетика, кристаллизация, гидрофобизация, высокодисперсный кремнезем, ксерогель, силикатизатор, отвердитель, удобрение пролонгированного действия, огнестойкость.

Предметом исследования являлись реакции взаимодействия оксида кремния (IV) с растворами натрий-, фтор- и фосфорсодержащих соединений кислотного-основного и солевого типа, а также физико-химические процессы, сопровождающие данные реакции (дегидратация, кристаллизация, гидролиз, поликонденсация).

Цель исследования – разработка физико-химических основ технологии кремнийсодержащих продуктов на базе отходов и вторичного сырья производств фосфорных удобрений, а также обоснование целесообразности их применения в ряде отраслей техники.

С использованием рентгенографии, оптической и электронной микроскопии, титриметрии, гравиметрии, комплексного дифференциально-термического анализа и других методов выполнено систематическое исследование химии и кинетики процессов в системе:

оксид кремния (IV) – вода при взаимодействии с моно- и полифосфорной кислотами, фторидом аммония и смесью растворов ($\text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{SO}_4$) в интервале температур 278–1273 К. Определены условия образования и целенаправленного изменения состояния фторсодержащих дисперсных систем с получением продуктов желаемой структуры и свойств.

Разработаны новые технологические процессы производства из концентрированных фторсодержащих растворов и кремнегеля (отхода производства фторида алюминия) высокодисперсного кремнезема в виде пористых микрогранул и гидрофобного порошка, кондиционного метасиликата натрия, силикофосфата – нового технического продукта многофункционального назначения, силикофосфатного связующего.

Все разработанные технологии прошли апробацию на промышленных предприятиях, готовы к тиражированию, часть из них внедрена в режиме промышленного производства.

SUMMARY

Murashkewich Hanna Nickolaevna

**PHYSICO-CHEMICAL FUNDAMENTALS OF TECHNOLOGY
OF SILICA CONTAINING PRODUCTS RECEIVED FROM WASTE
AND BY - PRODUCTS OF PRODUCTION
OF PHOSPHOROUS FERTILIZERS**

Key words: silicon phosphates, sodium meta- and polysilicates, fluoro-silicic acid, hydrolysis, polycondensation, kinetic, crystallization, hydrophobization, high dispersed silica, xerogel, silicatizator, solidifyer, prolonged fertilizer, fireproof.

The subjects of this investigation were reactions of interaction of silicon dioxide (IV) with solutions of sodium, fluoro- and phosphorous containing compounds of acid - base and salts types, and also the physico-chemical processes, which accompanied these reactions (dehydration, crystallisation, hydrolysis, polycondensation).

Purposes these investigations were the development of scientific fundamentals of the technology of silica compounds on the base of secondary materials of phosphorous fertilizer manufacturing and also the substantiation of the advisability of their application in whole series of technics.

With using X-ray scattering, the optical and electron microscope, titrimetric, the complex thermogravimetric analysis and some other methods were successfully employed to investigation of kinetic rules of processes in the system: $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ under thermal influence of the mono and polyphosphorous acids, ammonia fluoride or mixture ($\text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{SO}_4$) and the properties of formed products. Conditions of obtaining and changing of the state of fluorocontaining disperse systems with receive of products with desired structure and properties are determined.

New technological processes are developed for manufacturing from concentrated fluorocontaining solutions and the silica - as waste of production of aluminum fluoride - the high dispersed silica as porous microgranules and the hydrophobic powder, the commercial sodium metasilicate, the silicaphosphate the new technical product for multifunctional purposes, the silicaphosphate connecting.

All developed technologies were approved on industrial enterprises ready for retirement, the part of their have been introduced in the industrial production regime.

552 а/р

БІБЛІЯТЭКА
Беларускага дзяржаўнага
тэхналагічнага ўніверсітэта

Мурашкевич Анна Николаевна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ
КРЕМНИЙ СОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ
ИЗ ОТХОДОВ И ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРОИЗВОДСТВА
ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ**

Подписано в печать 23.01.2004. Формат 60x84 1/16. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 3,1. Усл. кр. -отг. 3,2. Уч.-изд. л. 2,6.
Тираж 80 экз. Заказ 37.

Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет». 220050, Минск, Свердлова, 13а.

Лицензия ЛВ № 276 от 15.04.03.

Отпечатано на ротапринтере Учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет». 220050, Минск, Свердлова, 13.