

УДК 504.062.2

## Исследование температурно-временных характеристик взаимодействия модифицированного кремнегеля с гидроксидом натрия

Е. А. МАМЧЕНКОВ, О. П. АКАЕВ, Т. К. АКАЕВА

*Костромской государственный университет им. Н. А. Некрасова,  
ул. 1 Мая, 14, Кострома 156961 (Россия)**E-mail: ematchenkov@gmail.com*

(Поступила 29.09.14)

### Аннотация

Рассмотрен безавтоклавный и низкотемпературный способ получения жидкого стекла из модифицированного кремнегеля. Кремнегель, побочный продукт производства фторида алюминия, представляет собой аморфный диоксид кремния с примесями соединений фтора и алюминия. Проанализированы способы переработки кремнегеля в жидкое стекло с предварительной кислотной очисткой от примесей. Методами ИК-спектроскопического и рентгенофазового анализа исследован физико-химический состав кремнегеля. Использован метод активации кремнегеля с применением щелочного раствора для повышения выхода жидкого стекла и увеличения силикатного модуля жидкого стекла. Установлена зависимость содержания соединений алюминия в кремнегеле от концентрации щелочи в активационном растворе. Обнаружено, что выход жидкого стекла определяется концентрацией примесей в активационном растворе. Установлено влияние содержания ионов  $F^-$  и  $SiF_6^{2-}$  в активационном растворе на величину силикатного модуля жидкого стекла. Сделан вывод о целесообразности применения щелочного активационного раствора для получения жидкого стекла из кремнегеля. Представлены зависимости величины силикатного модуля жидкого стекла, его плотности и выхода от температурно-временных параметров.

**Ключевые слова:** диоксид кремния, жидкое стекло, кинетика

### ВВЕДЕНИЕ

В производстве фторида алюминия – одного из основных сырьевых компонентов при получении металлического алюминия высокотемпературным электролизом  $Al(OH)_3$  – в качестве побочного продукта образуется аморфный диоксид кремния, так называемый кремнегель:  $H_2SiF_6 + 2Al(OH)_3 = 2AlF_3 + SiO_2 + 4H_2O$  (1)

По данным технологического регламента действующего производства, на 1 т производимого фторида алюминия по реакции (1) в промышленных условиях образуется 0.85–2.85 т гидратированного диоксида кремния с содержанием влаги до 60 % [1, 2]. После отделения на вакуум-фильтрах и промывки водой кремнегель вывозится в отвалы. На функ-

ционирующих в настоящее время российских заводах в отвалы ежемесячно направляется свыше 40 тыс. т этого продукта.

Утилизация кремнезема содержащего многоотоннажного отхода производства фторида алюминия может решить не только экологические проблемы, но и вопросы ресурсосбережения. Из кремнегеля можно получать жидкое стекло, востребованное на предприятиях Центральной России. Благодаря высокой дисперсности, кремнегель легко вступает во взаимодействие с раствором щелочи, что значительно снижает энергозатраты на обеспечение необходимых значений температуры и давления процесса. В то же время наличие в кремнегеле примесей в виде соединений алюминия осложняет этот процесс.



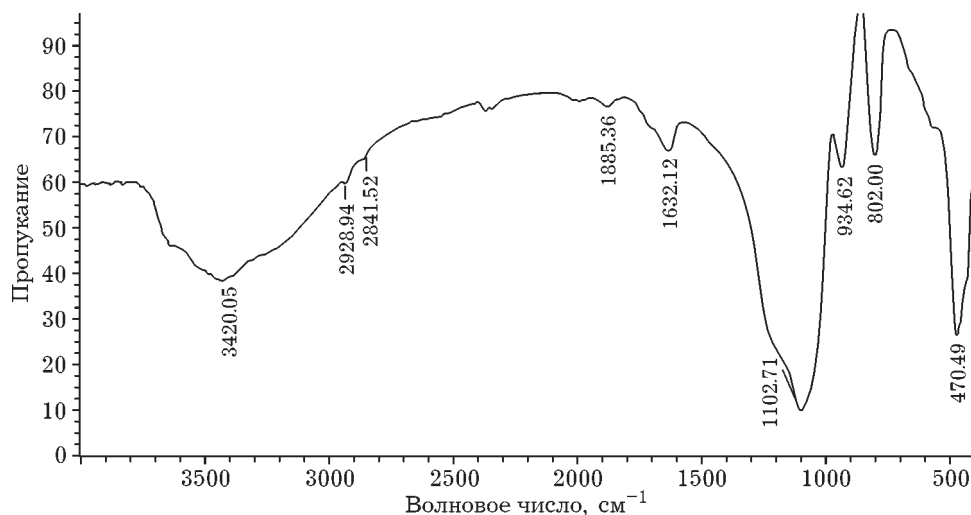


Рис. 2. ИК-спектр кремнегеля.

образцов промышленного диоксида кремния Череповецкого ЗАО “Амофос”. На рентгенограмме образца кремнегеля видно (рис. 1), что кремнегель содержит примеси соединений алюминия, представленные фазами  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

ИК-спектроскопические исследования показали (рис. 2), что в структурах с изолированными  $\text{SiO}_4^{4-}$ -группами полосы поглощения связей Si–O находятся в интервале  $900\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ ; в трехмерных структурах поглощение связей Si–O для кристобалита наблюдается в области  $1050\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ . Поглощение в области  $800\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о наличии в структуре кремнегеля молекул  $\text{SiF}_4$ . Полоса поглощения в области  $3400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  указывает на наличие слабо связанной воды в структуре кремнегеля.

По данным физико-химического анализа, кремнегель содержит соединения алюминия и фтора, которые препятствуют переходу диоксида кремния в раствор при получении жидкого стекла [3].

В патентной литературе описаны различные методы переработки техногенного сырья, содержащего диоксид кремния. Как правило, они предполагают использование химических реактивов для предварительной очистки сырья от примесей или введение дополнительных стадий обработки, которые значительно усложняют технологическую схему [4, 5]. В предыдущих исследованиях [6] мы предложили способ очистки кремнегеля от примесей

с помощью кислого промышленного отхода, благодаря чему удалось снизить себестоимость получаемого жидкого стекла.

Анализ литературных данных и результатов наших исследований свидетельствуют о том, что раствор гидроксида натрия можно использовать для предварительной химической активации поверхности кремнезема в процессе переработки.

Поскольку примеси в растворе щелочи блокируют процесс синтеза жидкого стекла, нами реализована технологическая схема с

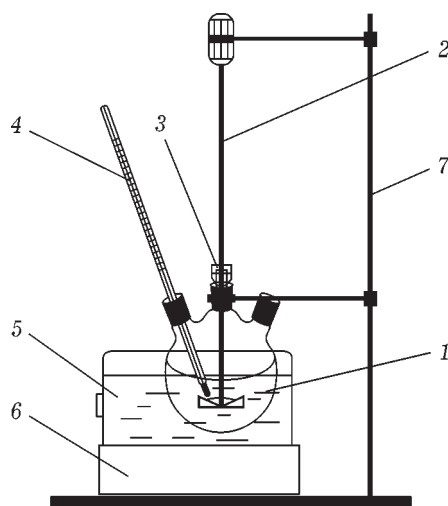


Рис. 3. Схема установки синтеза жидкого стекла: 1 – трехгорлая колба, 2 – двигатель с мешалкой, 3 – гидрозатвор, 4 – термометр, 5 – водяная баня, 6 – электроплитка, 7 – штатив.

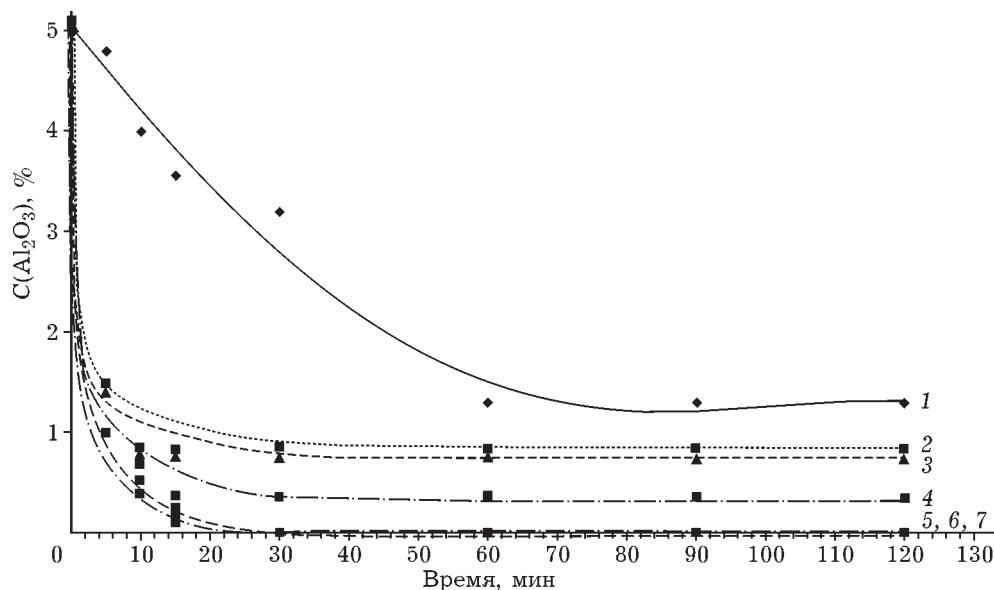


Рис. 4. Изменение кинетических параметров оксида алюминия в кремнегеле в зависимости от концентрации NaOH, %: 5 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4), 25 (5), 30 (6), 40 (7).

использованием предварительно активированного раствора. Он представляет собой раствор гидроксида натрия, который используется для модификации поверхности кремнегеля. При этом раствор возвращался в цикл и не использовался для синтеза жидкого стекла.

На рис. 3 показана установка, на которой осуществлялся синтез жидкого стекла с предварительной щелочной активацией кремнегеля. В ходе ее работы постоянно контролировались температура и состав раствора в реакционной колбе.

Согласно ГОСТ 13078–81 [7], концентрация соединений алюминия в жидком стекле не должна превышать 0,9%. Как следует из данных рис. 4, при концентрации раствора щелочи 10% и времени обработки 10 мин достигается требуемая концентрация алюминия для синтеза жидкого стекла.

Для снижения себестоимости производимого жидкого стекла раствор после активации кремнегеля возвращался в цикл. На рис. 5 представлены данные о влиянии числа циклов обработки на выход жидкого стекла. В зависимости от концентрации NaOH в активационном растворе примеси алюминия, накапливаемые в процессе многократной обработки, различным образом влияют на процесс синтеза жидкого стекла. Для установления закономерности влияния фторалюминатных

примесей на выход жидкого стекла в активационном растворе поддерживалась постоянная концентрация щелочи после каждого цикла обработки кремнегеля. Из данных рис. 5 видно, что раствор с концентрацией NaOH менее 25% неэффективен для активации исходного кремнегеля в условиях циклической обработки. По-видимому, это связано с накоплением в нем фторалюминатных примесей. При повышении концентрации щелочи до 25% активированный раствор можно использовать многократно без значительного снижения выхода продукта.

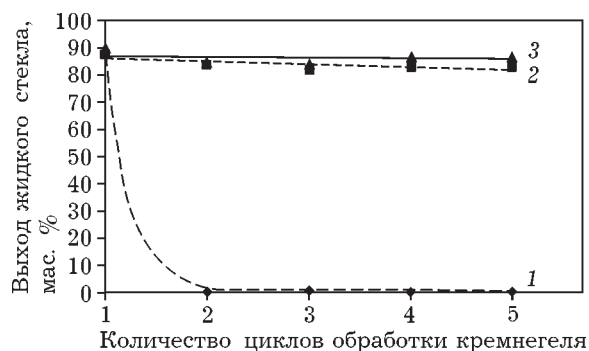


Рис. 5. Кинетическая кривая влияния количества циклов обработки на выход жидкого стекла в зависимости от концентрации активационного раствора  $C_{\text{NaOH}}$ , %: 20 (1), 25 (2), 30 (3).

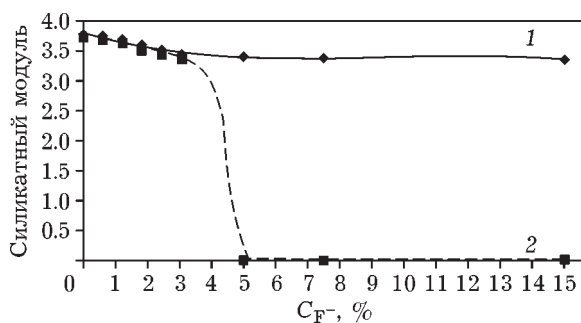


Рис. 6. Влияние содержания ионов  $F^-$  и  $SiF_6^{2-}$  в растворе на величину силикатного модуля получаемого жидкого стекла: 1 – NaF, 2 –  $Na_2SiF_6$ .

Мы исследовали влияние соединений фтора на синтез жидкого стекла. По данным [8], содержание фторидов в пересчете на  $F^-$  составляет 5–15%. Для определения влияния соединений фтора на синтез жидкого стекла в предварительно очищенный кремнегель вводили NaF и  $Na_2SiF_6$ . Как следует из данных рис. 6, при содержании кремнефторид-ионов более 3 мас. % в пересчете на фтор синтез жидкого стекла прекращается. В то же время наличие фторид-ионов в кремнегеле не оказало значительного влияния на величину силикатного модуля жидкого стекла.

Для определения оптимальной температуры и времени синтеза проведена серия опытов. Из данных рис. 7 видно, что оптимальная температура для синтеза жидкого стекла равна 95 °С. Дальнейшее повышение температуры нецелесообразно, так как величина

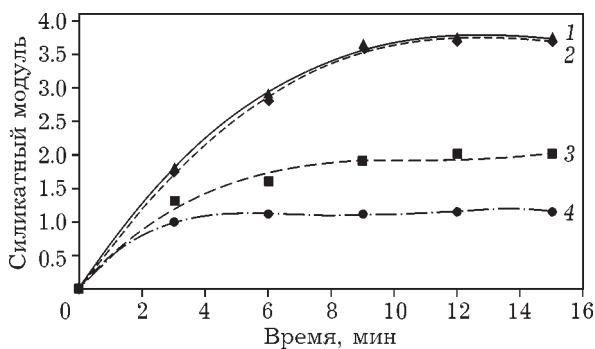


Рис. 7. Зависимость силикатного модуля жидкого стекла от температурно-временных параметров. Температура, °С: 105 (1), 95 (2), 80 (3), 60 (4).

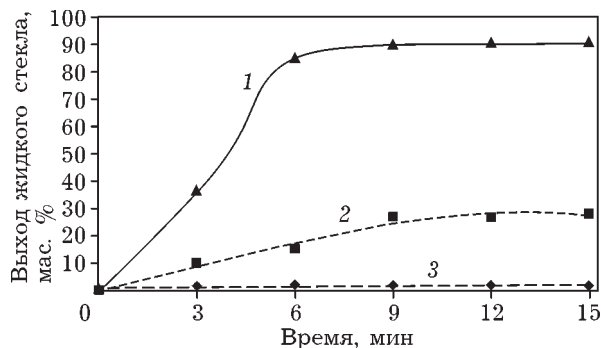


Рис. 8. Зависимость выхода жидкого стекла от температурно-временных параметров. Температура, °С: 95 (1), 80 (2), 60 (3).

на силикатного модуля не превышает 3.7. Уменьшение температуры до 80 °С приводит к значительному снижению величины силикатного модуля получаемого жидкого стекла. При температуре 60 °С синтез жидкого стекла из кремнегеля невозможен, так как дисперсность кремнегеля в этом случае недостаточно высокая. При этом дополнительное измельчение кремнегеля экономически нецелесообразно. Как следует из данных рис. 7, оптимальное время синтеза составляет 9–10 мин. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса не оказывает существенного влияния на показатели силикатного модуля.

Нами изучена зависимость выхода жидкого стекла от температурно-временных параметров (рис. 8). Результаты хорошо согласуются с данными, полученными для силикатного модуля (см. рис. 7). Оптимальная темпе-

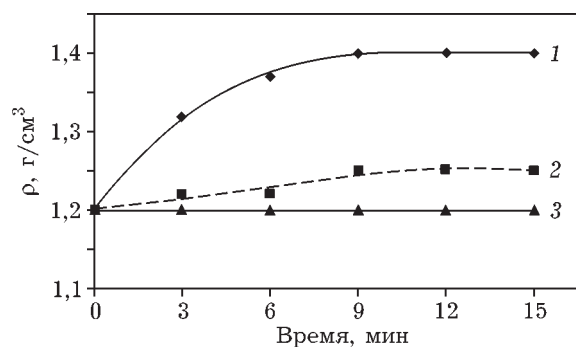


Рис. 9. Зависимость плотности  $\rho$  получаемого жидкого стекла от температурно-временных параметров. Температура, °С: 95 (1), 80 (2), 60 (3).

ратура процесса разложения также составляет 95 °С, время синтеза – 9–10 мин.

Аналогичные результаты получены для зависимости плотности жидкого стекла от температурно-временных параметров (рис. 9).

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

На основе полученных данных определены оптимальные параметры процесса получения жидкого стекла из кремнегеля – многотоннажного отхода производства фторида алюминия: температура 95 °С, концентрация щелочи в растворе активации 25 %, время обработки 10 мин, продолжительность синтеза жидкого стекла 9–10 мин.

#### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

- 1 Сборник удельных показателей образования отходов производства и потребления [отв. исп. Дюкин В. А.]. М.: 1999. 65 с.
- 2 Мурашкевич А. Н., Жарский И. М. Кремнийсодержащие продукты комплексной переработки фосфатного сырья. Минск: БГТУ, 2002. 389 с.
- 3 Мамченков Е. А., Цветкова А. Д., Збигнев В., Акаев О. П. // Вестн. КГУ им. Н. А. Некрасова. 2013. № 6. С. 7–11.
- 4 Пат. 2097322 РФ, 1997.
- 5 Пат. 2022925 РФ, 1994.
- 6 Свиридов А. В., Мамченков Е. А., Акаев О. П. // Вестн. КГУ им. Н. А. Некрасова. 2013. № 6. С. 17–20.
- 7 ГОСТ 13078–81. Стекло натриевое жидкое. Технические условия. Введ. 01.01.82. М.: Стандартинформ, 2005. 15 с.
- 8 ТУ 2123-009-70864601–2009. Кремнегель. Технические условия. Введ. 22.07.2009. М.: Стандартинформ, 2009.