

На правах рукописи



Мамченков Евгений Андреевич

**ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА ИЗ ТЕХНОГЕННОГО
МИКРОКРЕМНЕЗЕМА**

2.6.7. Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Кострома 2021

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Костромской государственной академии химической технологии»

Научные руководители:	доктор технических наук, профессор Акаев Олег Павлович
Официальные оппоненты:	доктор технических наук, профессор Прокофьев Валерий Юрьевич Почиталкина Ирина Александровна , доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», профессор кафедры «Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов»; Юсупова Алсу Ансаровна , доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» доцент кафедры «Технологии неорганических веществ и материалов»
Ведущая организация:	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

Защита состоится 1 февраля 2022 года в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.312.04, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=371976>

Автореферат разослан « _____ » _____ 2021 года.

Ученый секретарь
диссертационного
совета
24.2.312.04



Межевич
Жанна
Витальевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Современные технологии производства связаны с рисками техногенного характера – образованием отходов, а также загрязнением атмосферы, гидросферы и литосферы.

Указом Президента РФ № 899 (ред. от 16.12.2015) утверждены приоритетные направления развития науки, технологий и техники в Российской Федерации. Среди них указаны такие направления, как рациональное природопользование, энергоэффективность и энергосбережение.

Согласно Федеральному закону Российской Федерации от 31 декабря 2014 г. № 488-ФЗ «О промышленной политике в Российской Федерации», ведущим принципом является стимулирование субъектов промышленной деятельности к рациональному использованию материальных, финансовых, трудовых и природных ресурсов, повышению производительности труда, внедрению импортозамещающих и ресурсосберегающих технологий.

Примером региона, где реализуются принципы закона о промышленной политике, может служить Вологодская область. В 2019 г. на территории Вологодской области образовалось 15419,229 тыс. тонн отходов. В общем объеме отходов по области доля предприятий г. Череповца составляет 13314,800 тыс. т.

В результате деятельности предприятия АО «ФосАгро–Череповец» на полигонах размещено 89 793 664,9 т отходов, в том числе микрокремнезема. Микрокремнезем – побочный продукт производства фторида алюминия представляет собой аморфный диоксид кремния с преимущественным размером частиц в диапазоне 23–56 мкм с примесями фтора, алюминия и кремнефтористоводородной кислоты. Из 4 млн. т отходов утилизировано 0,15 млн. т. Остальная масса складывается на территории предприятия в шламонакопителе площадью 505 га.

Оценка воздействия на окружающую среду объединенного шламонакопителя, проведенная АО «Ленводоканалпроект» в 2015 году показала, что пробы грунтов, отобранные в границах шламонакопителя, содержат водорастворимые фториды (второй класс опасности) на уровне 1,0 – 1,6 ПДК.

В этой связи актуальной задачей является разработка способов переработки микрокремнезема, побочного продукта производства фторида алюминия, в востребованные продукты в том числе жидкое стекло.

Традиционно для получения жидкого стекла используется силикат-глыба. Согласно данным в 2016 году на территории России было произведено 158,2 тыс. тонн и импортировано 30,4 тыс. тонн силикат-глыбы. По данным Федеральной таможенной службы в 2020 году было импортировано 43,86

тыс. тонн силикатов щелочных металлов. В зависимости от требуемых свойств из этой массы силикат-глыбы можно получить до 2,2 млн. тонн жидкого стекла.

Целью диссертационной работы является разработка научных основ технологии переработки побочного продукта производства фторида алюминия – микрокремнезема – в жидкое стекло.

Для достижения цели исследования решаются следующие **задачи**:

1. выявить влияние концентраций примесных компонентов на процесс получения жидкого стекла;
2. разработать методику физико-химической модификации микрокремнезема минеральными кислотами или гидроксидом натрия для получения жидкого стекла;
3. исследовать влияние многократного использования модифицирующего раствора на свойства получаемого жидкого стекла;
4. определить параметры (температуру, время, концентрации веществ) для получения жидкого стекла из микрокремнезема;
5. разработать технологическую схему производства жидкого стекла из микрокремнезема.

Методология и методы исследования: в теоретических исследованиях использовали положения теоретической химии, технологии переработки побочных продуктов фтористых солей, методы математического планирования эксперимента, математической статистики. В экспериментальных исследованиях применяли химические, физико-химические и микроскопические методы анализа. Обработку экспериментальных данных проводили методами математической статистики с применением ПЭВМ.

Научная новизна:

– установлено, что при концентрации ионов алюминия в микрокремнеземе свыше 0,9% или более 3 % кремнефторид-ионов в пересчете на фтор, выход жидкого стекла снижается до значений, близких к нулю. В то же время фторид ионы при концентрации до 4% не оказывают значительного влияние на стабильность раствора жидкого стекла в течение суток;

– разработана оригинальная лабораторная методика получения жидкого стекла с предварительной модификацией микрокремнезема, заключающаяся в смешении в течение 10 минут микрокремнезема с раствором гидроксида натрия с концентрацией 25% в при соотношении твердой и жидкой фазы 1:5, что позволяет снизить массовую долю алюминия в микрокремнеземе до 0,7%, его последующей фильтрацией и растворением двумя равными порциями в воде при интенсивном перемешивании и температуре 95 °С в течении 20 минут, что позволяет получить жидкое стекло со значением силикатного

модуля 2,8 и более без использования дополнительных стадий и химических реагентов.

Практическая значимость:

– разработаны новые подходы к совершенствованию процессов переработки микрокремнезема не утилизируемого отхода производства фторида алюминия за счет его эффективной очистки с целью дальнейшего получения жидкого стекла.

– предложен способ ресурсосбережения при производстве жидкого стекла, заключающийся в использовании микрокремнезем отхода производства фторида алюминия вместо осадочных горных пород (трепел, опока, диатомит).

– выполнен комплекс исследований, направленный на разработку физико-химических основ модификации микрокремнезема. Установлено, что обработка микрокремнезема модифицирующим раствором с концентрацией гидроксида натрия 25% увеличивает растворимость микрокремнезема до 92%.

– установлено, что рациональная с точки зрения продукта концентрация гидроксида натрия составляет 25 %, время обработки – 10 мин., при температуре 20 °С. Такой режим обработки обеспечивает снижение содержания соединений алюминия в микрокремнеземе до 0,7% и позволяет получить жидкое стекло с силикатным модулем 2,8 без очистки от избытка щелочи.

– предложено повторное использование модифицирующего раствора щелочи на стадии модификации микрокремнезема с предварительной корректировкой его состава.

– определены рациональные режимно-технологические параметры процесса растворения модифицированного микрокремнезема в каустике (температура 95 °С, время обработки 20 мин.) и даны рекомендации по его аппаратурно-технологическому оформлению.

– на основе полученных экспериментальных данных разработана принципиальная технологическая схема получения жидкого стекла из микрокремнезема которая позволяет сократить число технологических операций и исключить образование сточных вод. Нарботана опытная промышленная партия жидкого стекла (подтверждено соответствующими актами) в количестве 55 тонн.

Положения, выносимые на защиту:

– методические аспекты физико-химической модификации микрокремнезема для получения жидкого стекла;

– приемы получения высококачественного конечного продукта – жидкого стекла;

– технологическая схема производства жидкого стекла из модифицированного микрокремнезема.

Личный вклад автора.

Диссертантом в полном объеме выполнены экспериментальные исследования, а также проведены необходимые расчеты, обработка полученных результатов и технико-экономический анализ, сформулированы общие положения, выносимые на защиту, выводы и рекомендации.

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международной научной конференции «Регионы в условиях неустойчивого развития» (Кострома, 2012), Международной научно-технической конференции «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов» (Белоруссия, Минск, 2012), XI Международной научно-практической конференции «Перспективные направления развития науки и техники» (Польша, Краков, 2013), 64 и 65 Международных научно-практических конференциях «Актуальные проблемы науки в агропромышленном комплексе» (Кострома 2013, 2014). По итогам конкурса конференции «Актуальные проблемы науки в агропромышленном комплексе» доклады заняли первые места в 2013 и 2014 годах.

Публикации. Основные положения диссертации нашли отражение в 14 печатных работах, в 3 статьях в реферируемых и рецензируемых изданиях, включенных в перечень ВАК РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложения. Объем работы: 158 страниц текста, включая 33 рисунка и 19 таблиц. Список литературы включает 262 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дано обоснование темы диссертационной работы, ее актуальность, сформулированы цель и конкретизированы задачи исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе приведены литературные данные о составе и физико-химических свойствах микрокремнезема, влиянии примесных компонентов на процесс переработки микрокремнезема, способах использования микрокремнезема в конечных продуктах без и с применением химических модификаций, переработки в другие продукты в патентной литературе и реально существующих производствах.

На основании анализа литературных данных определена последовательность и объем теоретических и экспериментальных

исследований, необходимых для решения поставленных задач и достижения конечной цели исследования.

Во второй главе представлены сведения о материалах и методах исследований и применяемой аппаратуре. Приведены методики модификации поверхности микрокремнезема, получения жидкого стекла из модифицированного микрокремнезема низкотемпературным безавтоклавным способом.

Для определения элементного и фазового состава структуры исходного и модифицированного микрокремнезема использовали современные методы физико-химического анализа. В частности, фракционный состав микрокремнезема определялся с помощью прибора Analisette-22; данные микроскопического анализа получены с помощью растрового электронного микроскопа Jeol JSM-7500F; идентификацию фазового состава образцов микрокремнезема проводили на рентгеновском дифрактометре Philips PW 1830; спектроскопический анализ в инфракрасном диапазоне проведен на спектрометре Avatar 360 FT-IR ESP.

В третьей главе представлены и обсуждены результаты исследования физико-химических свойств образцов модифицированного и исходного микрокремнезема. Предложена методика физико-химической модификации микрокремнезема. Показана возможность синтеза из модифицированного микрокремнезема жидкого стекла.

В работе использован кремнезём производства АО «ФосАгро-Череповец», Россия. Химический состав микрокремнезема представлен в таблице 1. Модификация микрокремнезема проводилась при помощи минеральных кислот и гидроксида натрия. Была проведена серия опытов с каждым реагентом при различной концентрации.

Таблица 1 – Усредненный химический состав микрокремнезема некоторых производств

Производство	Содержание в сухом веществе, %				H ₂ O, %
	Al	F _{общ}	SiO ₂	AlF ₃	
АО «ФосАгро-Череповец», Россия	6,01	6,32	82,31	9,20	55,00
«Lifosa», Литва	4,03	8,64	77,77	9,01	9,56
ОАО «Воскресенские минеральные удобрения», Россия	5,19	9,50	83,86	12,70	58,80
ОАО «Химпром», Украина	5,11	6,68	84,11	7,90	67,50
Гомельский химический завод, Белоруссия	6,07	7,24	88,21	9,00	66,90
ОАО «Невинномысский Азот», Россия	5,68	11,27	90,25	10,50	48,00
Сумгаитский суперфосфатный завод, Азербайджан	2,59	9,06	85,26	8,06	69,74
Чарджоуский суперфосфатный завод, Туркмения	1,43	14,11	28,00	4,64	64,4

На основании экспериментальных данных подобраны концентрации реагирующих веществ. Результаты исследования представлены на рисунке 1.

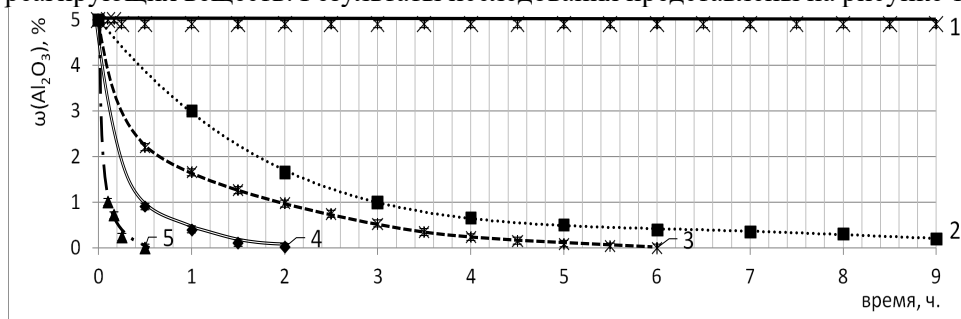


Рисунок 1 – Зависимость остаточного содержания фторида алюминия в пересчете на оксид алюминия в микрокремнеземе от времени обработки водой (1), соляной (2), серной (3) и азотной (4) кислотами и гидроксидом натрия (5)

Максимальная концентрация соединений алюминия в жидком стекле в пересчете на оксид алюминия составляет 0,9 %, данный показатель регламентируется ГОСТ 13078-81 «Стекло натриевое жидкое. Технические требования». Таким образом, максимально допустимое содержание оксида алюминия в микрокремнеземе составляет не более 0,9 %.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что гидроксид натрия снижает массовую долю фторида алюминия в микрокремнеземе до 0,9 % уже через 10 минут, что значительно быстрее по сравнению с минеральными кислотами.

В дальнейших исследованиях применялись растворы гидроксида натрия различных концентраций для очистки микрокремнезема от примесей и модификации его поверхности.

С этой целью была проведена серия экспериментов по определению концентрации и времени щелочной обработки микрокремнезема. Модификация поверхности микрокремнезема заключается в его взаимодействии с раствором гидроксида натрия концентрацией от 5 до 40 % при интенсивном перемешивании и температуре 20 °С в течение 10–30 мин.

Данные, представленные на рисунке 2, позволяют сделать вывод о том, что при концентрации щелочи 25 % и времени обработки микрокремнезема 9–12 мин. достигаются физико-химические параметры жидкого стекла, соответствующие нормам ГОСТ 13078-81.

Предложенный способ модификации поверхности образцов позволяет увеличить растворимость микрокремнезема в каустике до 92 % при температуре 95 °С и атмосферном давлении.

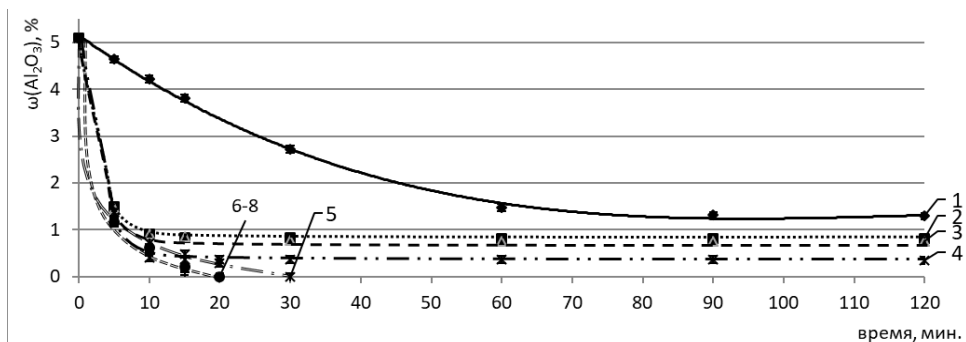


Рисунок 2 – Изменения содержания примесей фторида алюминия в пересчете на оксид алюминия в зависимости от концентрации применяемой щелочи, ω (NaOH), мас. % : 1 — 5; 2 — 10; 3 — 15 ; 4 — 20; 5— 25; 6 — 30; 7 — 35.

Изучено влияние различной концентрации примесей алюминия и фтора на синтез жидкого стекла. Для этого в микрокремнезем вводили соединения NaF, Na_2SiF_6 и AlCl_3 . Микрокремнезем предварительно обрабатывался раствором гидроксида натрия концентрацией 25 % в течение 30 мин. при температуре 20 °С. После разделения твердой и жидкой фаз микрокремнезем дополнительно промывался водой с целью удаления остаточного содержания примесей и гидроксида натрия.

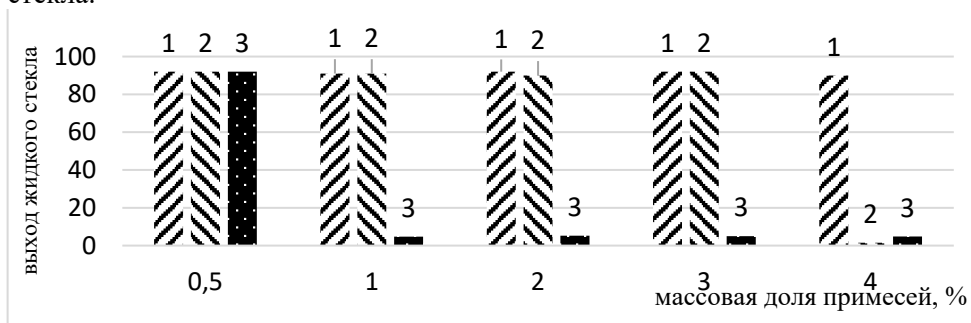
После высушивания при температуре 105 °С в течение 3 ч очищенный микрокремнезем смешивался с расчетной массой примесного соединения (NaF, Na_2SiF_6 и AlCl_3). В смесь вводился раствор гидроксида натрия в количестве, необходимом для получения жидкого стекла с силикатным модулем 2,8.

Реакционная смесь при интенсивном перемешивании нагревалась до температуры 95 °С и выдерживалась в течение 30 мин. После окончания реакции осадок отделялся от жидкой фазы, промывался дистиллированной водой и высушивался до постоянной массы при температуре 105 °С.

На рисунке 3 представлено влияние содержания F^- , SiF_6^{2-} и Al^{+3} ионов в реакционной массе на выход жидкого стекла. Фторид-ионы не оказывают значительного влияния на процесс растворения диоксида кремния, а кремнефторид-ионы тормозят процесс синтеза жидкого стекла.

Как следует из полученных данных, наибольшее влияние на выход жидкого стекла оказывают ионы алюминия. При их концентрации в реакционной массе свыше 1 % выход жидкого стекла снижается практически до нуля. При наличии в микрокремнеземе более масс. 3 % кремнефторид-ионов в пересчете на фтор выход жидкого стекла также снижается до

значений, близких к нулю. В то же время наличие фторид ионов масс. 4 % от массы микрокремнезема не оказало значительного влияния на выход жидкого стекла.



1 – F⁻, 2 – SiF₆²⁻, 3 – AlCl₃

Рисунок 3 – Влияние содержания F⁻, SiF₆²⁻ и Al³⁺ ионов в реакционной массе на выход жидкого стекла

Таким образом, наибольшее влияние на процесс синтеза жидкого стекла оказывают кремнефторид-ионы и ионы алюминия. Физико-химический анализ микрокремнезема показал отсутствие кремнефторид-ионов в образце. Следовательно, операции, направленные на удаление примесей из области реакции, должны сводиться к выведению из сферы реакции ионов алюминия.

С целью предотвращения образования побочных продуктов одной из важных задач становится разработка методики физико-химической модификации микрокремнезема для получения жидкого стекла. Для этого необходимо подобрать модифицирующий реагент и режимы предварительной обработки микрокремнезема.

Модификация микрокремнезема состоит из следующей последовательности действий. Микрокремнезем – побочный продукт производства фторида алюминия обрабатывается гидроксидом натрия концентрации 25% при температуре 20 °С со скоростью 600 об/мин. В результате чего, SiO₂ и AlF₃ переходят в раствор, но из-за низкой температуры и массопереноса образование полимера не происходит. Переведенный в раствор фторид алюминия выводится из области реакции, путем фильтрации. Щелочная физико-химическая модификация производится в 3 этапа.

Первый этап – предварительное насыщение микрокремнезема водой до равновесной концентрации 55–60 масс. % и его фильтрация.

Второй этап – смешение микрокремнезема с модифицирующим раствором концентрацией 25 % (8,2 моль/л) в течение 10–12 минут.

Третий этап – разделение твердой и жидкой фазы. Модифицирующий раствор отправляется на регенерацию, а модифицированный микрокремнезем используется для получения жидкого стекла.

После щелочной модификации микрокремнезема в его порах находится гидроксид натрия в количестве, достаточном для получения жидкого стекла с силикатным модулем 2,8. Введение дополнительного количества щелочи для синтеза не требуется. В таблице 2 представлены данные о химическом составе исходного и модифицированного микрокремнезема.

Таблица 2 – Данные о химическом составе исходного и модифицированного кремнегеля

Микрокремнезем	Содержание веществ в сухом микрокремнеземе, %				H ₂ O, %
	SiO ₂	F _{общ}	Al _{общ}	Прочие	
Исходный	94,59-94,72	1,61-1,63	3,39-3,46	0,28-0,32	52,11-58,02
Модифицированный	92,54-93,69	1,43-1,50	0,68-0,72	4,24-5,20	55,24-57,08

Увеличение содержания прочих компонентов можно объяснить остаточным количеством гидроксида натрия в порах микрокремнезема.

На основании проведенных исследований предложена лабораторная методика получения жидкого стекла из модифицированного микрокремнезема и расчет величины выхода жидкого стекла в процессе его щелочной обработки.

В главе 4 представлена принципиальная схема получения жидкого стекла из модифицированного микрокремнезема. Указаны технологические параметры получения жидкого стекла.

Как следует из представленного на рисунке 4 графика, целесообразной температурой для синтеза жидкого стекла является 95 °С.

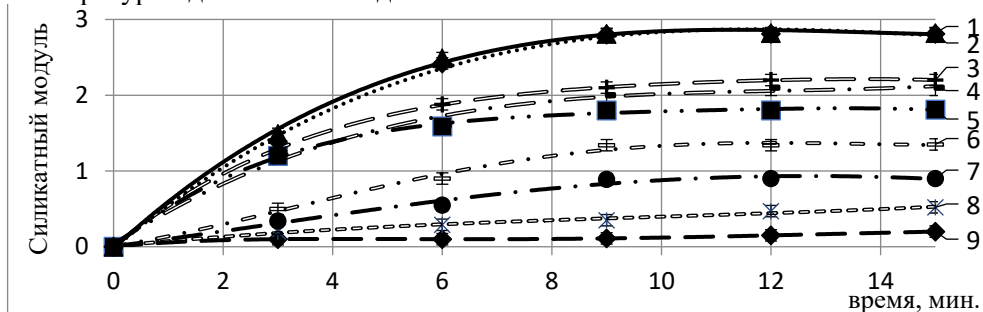


Рисунок 4 – Зависимость величины силикатного модуля жидкого стекла от температурно-временных параметров. Температура, °С: 105 (1), 95 (2), 90 (3), 85 (4), 80 (5), 75 (6), 70 (7), 65 (8), 60 (9)

Дальнейшее повышение температуры нецелесообразно, так как значение модуля не превышает величину 2,85.

Уменьшение температуры до 80 °С ведет к значительному снижению основного показателя качества получаемого жидкого стекла. Практическим временем синтеза можно считать 9–10 мин. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса не существенно влияет на количественные значения силикатного модуля.

После лабораторной отработки технологии было получено жидкое стекло из микрокремнезема, побочного продукта производства фторида алюминия, и проанализировано по физико-химическим параметрам в соответствии с ГОСТ 13078-81 «Стекло натриевое жидкое» результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Сравнительная характеристика свойств жидкого стекла для различных производств с полученным жидким стеклом

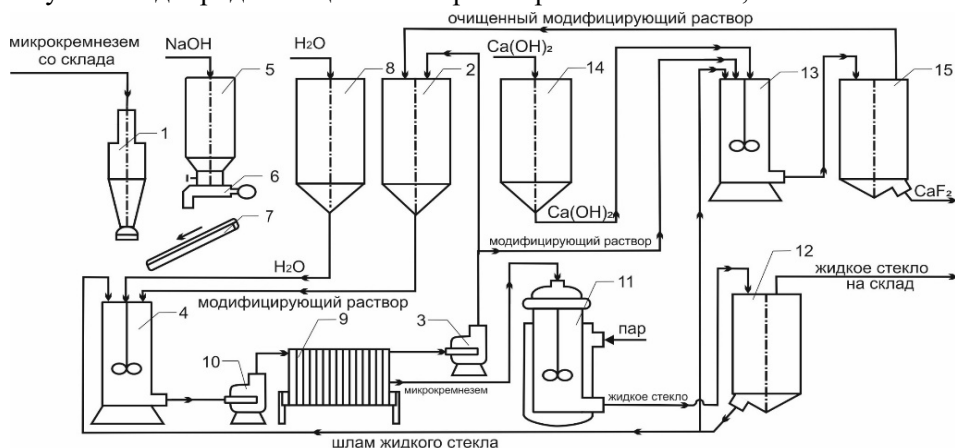
	Литейное производство	Катализаторы, сорбенты, электроды	Строительство Флотация	Клеи, пропитки	Полученное жидкое стекло
Внешний вид	Густая жидкость серого цвета без видимых механических включений		Густая жидкость серого цвета		Густая жидкость серого цвета
$\omega(\text{SiO}_2)$, мас. %	29,5–36,0	24,8–34,3	24,8–36,7	24,8–34,0	25,2±0,1
$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)$, мас. %, не более	0,25	0,25	0,90	0,30	0,80±0,5
$\omega(\text{CaO})$, мас. %	0,20	0,12	0,20	0,20	0,005±0,001
$\omega(\text{SO}_3)$, мас. %	0,15	0,15	0,07	0,15	0
$\omega(\text{Na}_2\text{O})$, мас. %	10,9–13,8	9,0–12,9	8,7–13,3	8,0–12,2	9,2±0,1
Силикатный модуль	2,6–3,0	2,7–2,9	2,7–3,3	2,7–3,4	2,82±0,2
Плотность, г/см ³	1,47–1,52	1,36–1,50	1,36–1,50	1,36–1,50	1,42±0,05

Таким образом, получаемое жидкое стекло может применяться в строительных организациях и проведении флотационных процессов по обогащению медных, свинцовых оловянных, цинковых серебряных руд, а также графита, каменного угля и фосфоритов. Жидкое стекло применяют как депрессор флотации силикатных материалов для снижения отрицательного воздействия на флотацию частиц микронных размеров (тонких шламов).

Концентрация жидкого стекла в пульпе в количестве 100–300 кг/л резко улучшает диспергирование материала.

Для промышленной реализации представленной в данной работе технологии получения жидкого стекла методом прямого низкотемпературного синтеза из техногенного сырья предложена технологическая схема (рисунок 5).

Микрокремнезем с массовой долей воды 55 % загружают в бункер 1. Из сборника 2 раствор щелочи концентрации 25 % доставляется с помощью насосов 3 в механический лопастной смеситель 4. Едкий натр из бункера 5 через питатель 6 по ленточному конвейеру 7 доставляют в механический лопастной смеситель 4. По окончании загрузки едкого натра в реактор из бункера 8 объемом 10 м³ поступает вода. Подача воды происходит до получения однородного щелочного раствора плотностью 1,27 кг/м³.



1 – расходный бункер; 2 – сборник модифицирующего раствора; 3 – насос; 4 – механический лопастной смеситель;

5 – бункер с щелочью; 6 – питатель; 7 – ленточный конвейер; 8 – мерник с водой; 9 – фильтр-пресс; 10 – насос; 11 – реактор; 12 – отстойник; 13 – механический лопастной смеситель; 14 – бак с известковым молоком.

Рисунок 5 – Технологическая схема производства жидкого стекла из микрокремнезема

После растворения щелочи в смесителе из бункера 5 подается микрокремнезем и включается мешалка. После взаимодействия микрокремнезема с раствором щелочи при температуре 20–25 °С в течение 10 минут мешалку останавливают. Полученная пульпа отправляется на фильтр-пресс 9 с помощью насосов 10. Раствор щелочи перекачивают в бункер 2. Отделенный микрокремнезем дозируется в реактор 11. Реактор 11

представляет собой стационарный вертикальный сосуд, снабженный турбинной мешалкой и рубашкой. В реактор 11 дозируют половину массы модифицированного микрокремнезема. После загрузки реактора включается мешалка и подается глухой пар. Температура доводится до 95 °С. По истечению 10 минут после достижения температуры реакционной смеси 95 °С в реактор загружается вторая половина расчётной массы микрокремнезема. Контроль процесса осуществляется по плотности жидкого стекла. Продукционное жидкое стекло плотностью 1,40–1,45 т/м³ по трубопроводу перекачивается в отстойник 12. Собирающийся в нижней части отстойника шлам выгружают после каждой операции 40% по массе загружают в смеситель 4 для вторичной обработки. Остальную часть загружают в механический лопастной смеситель 13 для удаления оставшейся массы фтора. Чистое жидкое стекло из отстойника 12 перекачивается на склад готовой продукции, где фасуется в пластиковую тару, установленную на весах. Из реактора 11 после каждой операции около 60% модифицирующего раствора содержащего в себе фтора концентрацией 6-7 г/л отбирается и подается в механический лопастной смеситель 13 для очистки, сюда же подается известковое молоко из бака 14. После перемешивания отстаивания в течение 60 мин. и доведения рН раствора 10-11 полученную суспензию подают в отстойник 15 для осаждения фторида кальция. Отстоявшуюся сточную воду с содержанием фтора 10–20 мг/л используют вторично в процессе модификации микрокремнезема.

В таблице 4 представлен материальный баланс фторидов в процессе получения жидкого стекла. На 1 тонну жидкого образуется 6,67 кг криолита и 33,99 кг диоксида кремния, 48,82 кг тетрагидроксоалюмината натрия.

Микрокремнезем обладает различным составом в зависимости от применяемой технологии производства. В связи с этим, одним из важных параметров в процессе получения жидкого стекла является контроль содержания отдельных примесных компонентов.

В составе микрокремнезема производства АО «ФосАгро-Череповец» содержится до 5 масс. % алюминия и 2,1 масс.% фтора. Содержание фтора жидком стекле не регламентируется нормативной документацией. Однако, попадание фторид ионов в конечные продукты может значительно снизить их потребительские свойства.

В таблице 5 представлено содержание примесей в процессе получения жидкого стекла.

В модифицирующем растворе накапливается 2,39 кг фтора и 4,81 кг алюминия после 7 циклов обработки, содержащегося в микрокремнеземе. Остаточное содержание фтора не оказывает значительное воздействия на физико-химические свойства жидкого стекла.

Таблица 4 – Материальный баланс процесса получения жидкого стекла

Приход			Расход		
Статья расхода	Количество, кг	мас. %	Статья расхода	Количество, кг	мас. %
1.Микрокремнезем, в т.ч.	460,75	100	1.Жидкое стекло, в т.ч.	1000	100
SiO ₂	424,93	92,23	SiO ₂	390,94	39,09
AlF ₃ ·3H ₂ O	0,62	0,13	NaOH	240,21	24,02
Al(OH)F ₂	9,07	1,97	H ₂ O	368,85	36,89
Al(OH) ₃	26,13	5,67	2.Шлам жидкого стекла, в т.ч.	110,06	100
2.Модифицирующий раствор, в т.ч.	3077,86	100	Na ₃ AlF ₆	6,67	6,06
NaOH	769,47	25	NaAl(OH) ₄	48,82	44,36
H ₂ O	2308,39	75	прочие	0,92	0,84
3.Прочие	0,92	100	SiO ₂	33,99	30,88
			H ₂ O	19,66	17,86
			3.Модифицирующий раствор, в т.ч.	2429,48	100
			NaOH	529,26	21,78
			H ₂ O	1900,22	78,22
Итого	3539,54		Итого	3539,54	

Таблица 5 – Содержание примесей в процессе получения жидкого стекла в пересчете на 100 кг микрокремнезема после 7 циклов обработки

Стадия/продукт	Примеси в микрокремнеземе, кг		Примеси в модифицирующем растворе, кг	
	Al	F	Al	F
Исходные компоненты	1,61	3,39	0	0
Модификация микрокремнезема	1,29	2,71	1,40	2,71
Разделение твердой и жидкой фазы	0,31	0,61	2,39	4,81
Модифицирующий раствор идущий на регенерацию	-	-	1,43	2,89
Шлам жидкого стекла идущий на регенерацию	0,17	0,16	-	-
Шлам/модифицирующий раствор на вторичную модификацию	0,12	0,11	0,96	1,92
Жидкое стекло	0,01	0,34	-	-

В силу того, что в процессе производства жидкого стекла модифицирующий раствор и шлам производства жидкого стекла используются многократно таблица 5 не отражает процессов перехода фтора в модифицирующий раствор.

С целью иллюстрации этапов перехода фтора в модифицирующий раствор на рисунке 6 представлена схема материального баланса по фтору в процессе производства жидкого стекла.

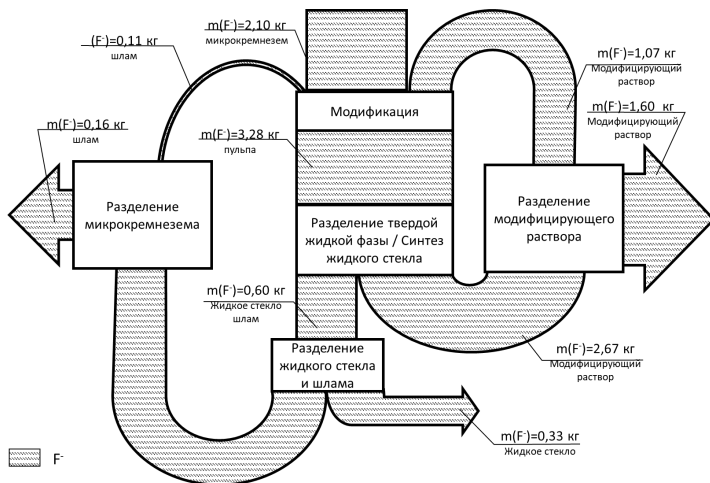


Рисунок 6 – Схема материального баланса по фтору в процессе производства жидкого стекла на 100 кг микрокремнезема

Вывод фтора из системы осуществляется в два этапа. После каждого цикла 60 масс. % модифицирующего раствора выгружается с целью очистки от соединений фтора. Шлам в количестве 60 масс. %, содержащий в себе примеси фтора, после отстаивания жидкого стекла каждый цикл выгружается с целью очистки от соединений фтора. Таким образом исключается образование жидких и твердых отходов производства жидкого стекла из микрокремнезема.

На рисунке 7 представлена схема материального баланса по алюминию в процессе производства жидкого стекла. Вывод алюминия из системы осуществляется в два этапа. После каждого цикла 60 масс. % модифицирующего раствора выгружается с целью очистки от соединений фтора Шлам в количестве 60 масс. %, содержащий в себе примеси алюминия, после отстаивания жидкого стекла каждый цикл выгружается с целью очистки от соединений фтора. Таким образом исключается образование жидких и твердых отходов производства жидкого стекла из микрокремнезема.

После наработки жидкого стекла около 60% модифицирующего раствора содержащего в себе фтора концентрацией 6–7 г/л отбирается и подается в реактор нейтрализатор для очистки, сюда же подается известковое молоко.

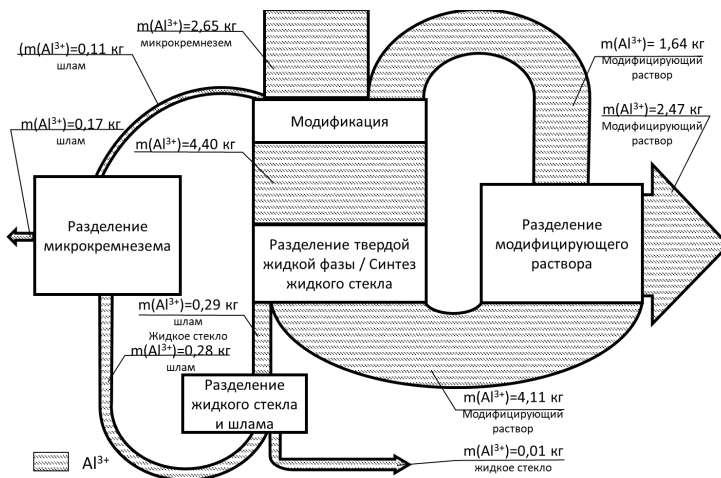
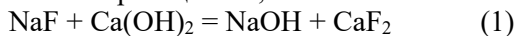


Рисунок 7– Схема материального баланса по алюминию в процессе производства жидкого стекла в пересчете на 100 кг микрокремнезема
Процессы в реакторе протекают по реакциям 1, 2:



После перемешивания, отстаивания в течение 60 мин. и доведения pH раствора 10-11 полученную суспензию подают в отстойник для осаждения фторида кальция. Также в процессе образования флюорита может выделяться небольшое количество метасиликата натрия из-за остаточного присутствия микрокремнезема. Отстоявшуюся сточную воду с содержанием фтора 10–20 мг/л используют вторично в процессе модификации микрокремнезема.

Основными результатами диссертационного исследования является разработка научных основ технологии переработки микрокремнезема, побочного продукта производства фторида алюминия, в жидкое стекло. Предложенная технология может применяться на предприятиях по производству фторида алюминия для получения растворимого жидкого стекла, что делает производство фторида алюминия безотходным. Нарботана опытная промышленная партия жидкого стекла (подтверждено соответствующими актами) в количестве 55 тонн. Разработанная технология позволяет решить вопросы рационального природопользования, энергоэффективности и ресурсосбережения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения научной работы получены следующие выводы:

1 Установлено влияние примесных компонентов и их концентраций на процесс получения жидкого стекла. Выявлено, что при их концентрации в

реакционной массе свыше 1 % выход жидкого стекла снижается практически до нуля. При наличии в микрокремнеземе более масс. 3 % кремнефторид-ионов в пересчете на фтор выход жидкого стекла также снижается до значений, близких к нулю. В то же время установлено, что наличие фторид-ионов до масс. 4 % от массы микрокремнезема не оказывает значительного влияния на выход жидкого стекла.

2 Разработана оригинальная экспериментальная методика физико-химической модификации микрокремнезема для получения жидкого стекла. Показана ее необходимость применения при получении жидкого стекла из микрокремнезема. Установлены параметры процесса, обеспечивающие интенсификацию растворения: микрокремнезем обрабатывается гидроксидом натрия концентрации 25% при температуре 20 °С со скоростью 600 об/мин, что повышает выход жидкого стекла до 92 %.

3 Исследовано влияние многократного использования модифицирующего раствора на свойства получаемого жидкого стекла. Установлено, что многократное использование (до 30 циклов) модифицирующего раствора концентрацией 25 мас.% для физико-химической модификации микрокремнезема позволяет получить жидкое стекло с силикатным модулем 2,8 и более.

4 Определены эффективные параметры процесса получения жидкого стекла из микрокремнезема – побочного продукта производства фторида алюминия: время растворения микрокремнезема 20 мин., температура реакционной массы - 95 °С. Представленные температурно-временные характеристики позволяют получать жидкое стекло, соответствующее требованиям нормативной документации.

5 На основании выполненных исследований предложена технологическая схема производства жидкого стекла с применением предварительной физико-химической модификации многотоннажного кремнийсодержащего техногенного сырья – микрокремнезема. На разработанную технологию производства жидкого стекла получен патент РФ RU 2660040, дата регистрации: 04.07.2018.

В перспективе предложенный способ переработки микрокремнезема позволяет расширить сырьевую базу для производства жидкого стекла и снизить антропогенную нагрузку на окружающую среду путем уменьшения площадей шламонакопителей. Используемое сырье на 40–50% дешевле, по сравнению традиционным, что позволяет установить конкурентоспособную цену на получаемое жидкое стекло.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Акаев О.П., **Мамченков Е.А.**, Свиридов А.В. Моющие средства на основе жидкого стекла, полученного из кремнегеля // Химическая технология. – 2014. – №11. – С. 680-682

2. **Мамченков Е.А.**, Акаев О.П., Акаева Т.К. Исследование температурно-временных характеристик взаимодействия модифицированного кремнегеля с гидроксидом натрия // Химия в интересах устойчивого развития. – 2015 – Т.23 – № 1. – С. 97-102

Статьи в изданиях, рецензируемых в Scopus:

3. **Мамченков Е.А.** Прокофьев В.Ю, Получение силиката натрия из модифицированного силикагеля, побочного продукта фторида алюминия // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2019. – Т. 62 – №3. – С. 89-93

Патенты, полезные модели:

4. Пат. 2660040 Российская Федерация МПК: C01B 33/32. Способ получения жидкого стекла / **Мамченков Е.А.**, Мамченкова С.И., Мамченков А.В. – № 2017105703 заявл. 20.02.2017; опубли. 04.07.2018

Статьи в прочих изданиях:

5. **Мамченков Е.А.**, Прокофьев В.Ю., Кочетков С.П. Экологические аспекты воздействия примесей в техногенном микрокремнеземе при его переработке // Экология и строительство. – 2019. – №1. – Р. 4-11

6. **Мамченков Е.А.**, Цветкова А.Д., Взорек Збигнев, Акаев О.П. Физико-химические характеристики диоксида кремния – побочного продукта производства фторида алюминия // Вестник Костромского государственного университета им. Н.А. Некрасова: Кострома. – 2013. №6. С. 7-10.

7. Свиридов А.В., Мамченков Е.А., Акаев О.П. Синтез жидкого стекла из кремнегеля, очищенного жидким отходом регенерации катионита // Вестник Костромского государственного университета им. Н.А. Некрасова: Кострома. – 2013. №6. С. 17-19.

8. Акаев О.П., Свиридов А.В., **Мамченков Е.А.** Очистка микрокремнезема — многотоннажного отхода производства фторида алюминия, от соединений алюминия // Естествознание в регионах: проблемы, поиски, решения: материалы междунар. науч. конф. «Регионы в условиях неустойчивого развития» (Кострома – Шарья, 1–3 ноября 2012 г.): в 2 т. Т. 1 / сост. и отв. ред. Ю.А. Дорогова, И.Г. Криницын, С.А. Кусманов, А.П. Липаев, К.С. Ситников. – Кострома: КГУ им. Н. А. Некрасова, 2012. – С. 293-297. ISBN 978-5-7591-1322-5 (Т. 1)

9. **Мамченков Е.А.** Утилизация микрокремнезема — многотоннажного отхода производства фторида алюминия путем низкотемпературного получения жидкого стекла // Ступени роста – 2012 : тезисы студ. науч.-практ.

конф., Кострома, 1–24 апр. 2012 г. / сост. и науч. ред. Е. А. Чугунов. – Кострома: КГУ им. Н. А. Некрасова, 2012. – С.21. ISBN 978-5-7591-1281-5

10. Акаев О.П., Свиридов А.В., **Мамченков Е.А.** Получение жидкого стекла из кремнегеля безавтоклавным способом // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов : материалы Междунар. науч.-техн.конф., Минск, 22-23 ноября 2012 г. : в 2 ч. - Минск : БГТУ, 2012. – Ч. 1. – С. 70-73. ISBN 978-985-530-220-0 (Ч. 1)

11. Свиридов А.В., Акаев О.П., **Мамченков Е.А.** Получение жидкого стекла с применением механической активации // Актуальные проблемы науки в агропромышленном комплексе : сборник статей 64-й международной научно-практической конференции : в 3 т. Т. 2: Архитектура и строительство. Ветеринарная медицина и зоотехния / под ред. И.А. Яцюка, Н.Ю. Парамоновой. - Кострома : КГСХА, 2013. – С. 77-79. ISBN 978-5-93222-241-6 (Т. 2)

12. **Мамченков Е.А.**, Акаев О.П. ИКспектроскопический анализ кремнегеля – побочного продукта производства фторида алюминия. // Materiały XI Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji perspektywiczne opracowania są nauką i technikami – 2013 Volume 31. Chemia I chemiczne technologie : Przemysł. Nauka I studia – С. 103-105

13. Свиридов А.В., Акаев О.П., **Мамченков Е.А.** Получение жидкого стекла с применением кислотного промышленного отхода // Актуальные проблемы науки в агропромышленном комплексе: сборник статей 65-й международной научно-практической конференции: в 3 т. Т. 2: Архитектура и строительство. Ветеринарная медицина и зоотехния / под ред. В.М. Попова, А.С. Полозова, А.В.Рожнова. – Караваево : Костромская ГСХА, 2014. – С. 43-46. ISBN 978-5-93222-260-7

14. **Мамченков Е.А.**, Взорек З., Найман Е., Акаева Т.К., Акаев О.П. Физико-химические свойства диоксида кремния (кремнегеля) как сырья для производства жидкого стекла // Актуальные проблемы науки в агропромышленном комплексе : сборник статей 65-й международной научно-практической конференции : в 3 т. Т. 2: Архитектура и строительство. Ветеринарная медицина и зоотехния / под ред. В.М. Попова, А.С. Полозова, А.В.Рожнова. – Караваево : Костромская ГСХА, 2014. – С. 37-40. ISBN 978-5-93222-260-7