

На правах рукописи



ТАРАСОВА ИРИНА ДАНИЛОВНА

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ЖИДКОГО СТЕКЛА
И ПОЛУЧЕНИЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ЕГО ОСНОВЕ**

Специальность 05.17.11 - Технология
силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Белгород - 2005 г.

Работа выполнена на кафедре общей химической технологии
Белгородского государственного технологического университета
им. В.Г. Шухова

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Везенцев Александр Иванович

Официальные оппоненты доктор технических наук, профессор
Минько Нина Ивановна

кандидат технических наук, доцент
Яценко Елена Альфредовна

Ведущая организация - НПО «СИНТЕЗ ПАВ», г. Шебекино.

Защита состоится « 1 » июля 2005 года в 12 часов в аудитории 242 ГК на заседании диссертационного совета К 212.014.01 при Белгородском государственном технологическом университете им. В.Г. Шухова (БГТУ) по адресу: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова.

Отзыв на автореферат диссертации, заверенный печатью, просим направлять по адресу: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46, БГТУ им. В.Г. Шухова, отдел аспирантуры.

Автореферат разослан « » _____ 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Евтушенко Е.И.

Общая характеристика работы

Актуальность. Одним из направлений, способных улучшить экологическую обстановку и снизить вредное воздействие токсических веществ на человека, является разработка новых видов экологически чистых строительных и отделочных материалов и технологий их производства. Такими материалами могут стать строительные материалы на жидком стекле, синтезированном по низкотемпературному методу, исключающему высокотемпературную варку. Эта технология позволяет использовать кремнеземсодержащее сырье на основе аморфного и кристаллического диоксида кремния.

Получение и использование жидкого стекла, изделий на его основе связано с определенными затруднениями: низкой активностью кристаллического кремнеземсодержащего сырья и низкой водостойкостью силикатных материалов на жидком стекле. В связи с этим возникает необходимость исследований по преодолению приведенных отрицательных свойств. Совмещение двух указанных направлений развития технологии по использованию прямого низкотемпературного синтеза жидкого стекла и использование его для производства силикатных материалов (СМ), способно привести к экономии энергоносителей и улучшению экологической обстановки в промышленно развитых регионах.

Работа выполнялась в соответствии с программой Госкомитета РФ по высшему образованию "Архитектура и строительство".

Цель работы. Выявление основных зависимостей низкотемпературного синтеза жидкого стекла на основе сырья с кристаллическим и аморфным диоксидом кремния. Установление определяющих технологических факторов и пределов изменения параметров низкотемпературного синтеза жидкого стекла и других силикатных материалов.

В соответствии с поставленной целью определены следующие этапы работы: исследование сырьевых кремнеземсодержащих материалов; изучение фазовых изменений в щелочекремнеземистой смеси при механохимической и гидротермальной обработке; разработка технических и технологических параметров получения жидкого стекла методом низкотемпературного синтеза с учетом выявленных особенностей кремнеземсодержащего сырья; оценка экономической эффективности производства жидкого стекла по разработанной технологии, Разработка способов получения силикатных материалов на основе синтезированного жидкого стекла; исследование влияния добавок на механические и физико-химические свойства СМ.

Научная новизна. Установлен вероятный механизм взаимодействия кремнеземсодержащих горных пород с раствором гидроксида натрия. Сущность такого взаимодействия заключается в активизации начальной стадии деструкции кристаллической решетки кварца, образовании мономера кремниевой кислоты, образовании силикат-иона и последующего синтеза жидкого стекла гидротермальным способом. Механохимической активации кремнеземсодержащих горных пород подтверждается снижением температуры гидротермального синтеза жидкого стекла на 60-90 °С.

Анализ кинетики процесса образования жидкого стекла при механохимической активации показал, что его лимитирующим фактором является интенсивность преобразования силоксановой связи в силонольную и концентрация гидроксида натрия в растворе.

Поризация структуры теплоизоляционного материала, полученного на основе синтезированного жидкого стекла, является специфичной для температур 90-100 °С и 280-290 °С. При этом до 100 °С адсорбционная вода формирует открытую пористость, а при температуре более 280 °С - кристаллизационная вода - закрытую пористость.

Показано, что на водостойкость теплоизоляционного материала в интервале порообразования 100-180°С решающее влияние оказывает дефектность структуры дисиликатов кальция, а в интервале 750-780°С, более эффективны несвязанные оксиды трехвалентного железа и кальция.

Практическое значение работы. Разработана низкотемпературная энергосберегающая технология производства жидкого стекла на основе кремнеземистого сырья, содержащего аморфный и (или) кристаллический кремнезем, методом прямого низкотемпературного синтеза.

Показана возможность низкотемпературного синтеза жидкого стекла на основе тонкомолотого кварцевого песка (800 м²/кг) при температуре 140 °С (давление 0,45-10⁶ Н/м²) и продолжительности механохимической активации 4 ч. Эта технология может быть реализована в аппаратах промышленного производства.

На основе полученного жидкого стекла разработана технология получения блочных и гранулированных теплоизоляционных материалов. Эксплуатационные свойства блочных материалов - плотность 300-350 кг/м³, прочность при сжатии 1.1-3.210⁶Н/м², теплопроводность 0.09-0,101 Вт/м²°С, коэффициент водостойкости 1; гранулированных материалов - плотность 210-215 кг/м³, прочность при сжатии 0,4 10⁶ Н/м², теплопроводность 0.09 Вт/м²°С, коэффициент водостойкости 1.

Результаты работы использованы при проведении опытных работ на Уфалейском заводе металлургического машиностроения, в сталелитейном производстве АО "Энергомаш", на Шебекинском химическом заводе, в производственных условиях ОАО "Диатомит-Инвест", при этом себестоимость жидкого стекла, полученного методом прямого низкотемпературного синтеза ниже традиционного на 45 % и условный годовой экономический эффект составляет более 1 млн. руб.

Апробация работы. Результаты работы представлены на следующих международных научно-технических конференциях: "Ресурсо- и энергосберегающие технологии строительных материалов, изделий и конструкций" (Белгород, 1995г.), "Промышленность стройматериалов и стройиндустрия, энерго- и ресурсосбережение в условиях рыночных отношений" (Белгород, 1997 г.), "Композиционные строительные материалы. Теория и практика" (Пенза, 2002г.), "Современные наукоемкие технологии" (Сочи, 2002 г.), «Современное состояние и перспектива развития строительного материаловедения» (Самара, 2004 г.)

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 печатных работ.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав: обзор литературы, описание методов исследований и характеристика используемых материалов, экспериментальные исследования по синтезу жидкого синтеза, практическое применение синтезированного жидкого стекла, оценка экономической целесообразности синтеза, основных выводов, библиографического описания литературных источников (132 наименования) и 6 приложений, включающих в себя акты промышленных испытаний. Работа изложена на 167 страницах и включает 42 таблиц и 44 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Теоретические основы и практический опыт производства жидкого стекла и композиционных материалов на жидком стекле.

Жидкое стекло является эффективным и экологически безопасным ингредиентом в производстве СМ. Существующие методы производства предусматривают получение жидкого стекла из силикат-глыбы. На варку силикат-глыбы, для получения 1000 кг 32%-ного жидкого стекла затрачивается 200-300 нм³ природного газа (440-470 кг мазута) и 130-150 кВтч электроэнергии. На растворение силикат-глыбы расходуется 6-15 кВтч электроэнергии и 0,1-0,2 Гкал водяного пара. В конечном итоге на получение 1000 кг жидкого стекла из силикат-глыбы расходуется 450 кг условного топлива.

Эффективным и перспективным методом получения жидкого стекла, является растворение кремнеземсодержащего материала в едких щелочах. Для определения оптимального вида сырья и технологических параметров необходимо изучить процесс получения жидкого стекла методом прямого низкотемпературного синтеза на основе кремнеземсодержащих материалов, содержащих как аморфный, так и кристаллический кремнезем.

В качестве веществ, повышающих водостойкости изделий на жидком стекле, используются соединения магния, алюминия, кальция, бария, аммония, борный ангидрит, кремнефтористый натрий. Поэтому возникает необходимость в использовании дешевых и доступных материалов.

2. Методы исследований и исходные материалы.

Определение химического состава материалов проводилось по стандартным методикам и современным методом энергодисперсионного определения химического состава на электронном микроскопе JSM-5300 с приставкой "Link Pentatet" (Oxford). Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных материалов и продуктов синтеза проведен на установке ДРОН-3.0, термические процессы исследованы на дериватографе Q-1500 D фирмы MOM

По результатам РФА установлено, что минералогический состав песков Чуровского, Новоселовского, Кичигинского месторождений и отходов формовочных смесей, использованных в данной работе, представлен низкотемпературным кварцем (дифракционные отражения 0.427, 0.335, 0.246,

0,184 нм). Кроме низкотемпературной модификация кварца (82-88 мас. %), в изученных образцах присутствуют примеси (2-12 мас. %) карбонатных (кальцит), глинистых (монтмориллонит), железосодержащих минералов. По результатам спектрального анализа установлено, что эти сырьевые материалы не содержат тяжелых металлов Гранулометрический состав представлен зернами размером: (140-315)-10 м в количестве 61,6-77,33 %; (315-630)-10^{н3} м- 13,26-33,6 %; менее 140-10^{н3} м-3,56-9,27%.

В представленной работе использованы горные породы на основе аморфного диоксида кремния: трепел Каменецк-Подольского, Кутейниковского, Фокинского и Благодатенского месторождений, а также диатомит Инзенского месторождения. Результаты химического анализа показывают, что содержание диоксида кремния в диатомите и трепелах перечисленных месторождений составляет 82-98 мас. %. Присутствие оксида алюминия от 2,0 до 9,05 мас. %, свидетельствует о наличии глинистых минералов, содержание оксида кальция 0,49-1,47 мас. % подтверждает присутствие примесей кальцита. Указанные кремнеземсодержащие горные породы в основном (75-85 мас. %), содержат диоксид кремния в аморфном виде. Исследованы два вида диатомита Инзенского месторождения: карьерный и обработанный при 850 °С, являющийся пылевидным отходом шлифовки диатомитового кирпича. По результатам рентгенофазового анализа и петрографии установлено что, минералогический состав диатомита представлен следующими фазами, мас. %: аморфный кремнезем- 50-55, низкотемпературный кварц — 40-45, нонтронит ((Ca,Mg)₅Fe₂(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂·xH₂O) -10.

Характерной особенностью диатомитов является микропористая структура частиц - панцирей диатомовых водорослей, составляющих горную породу (рис. 1), что значительно увеличивает внутреннюю поверхность материала и, соответственно, реакционную поверхность.

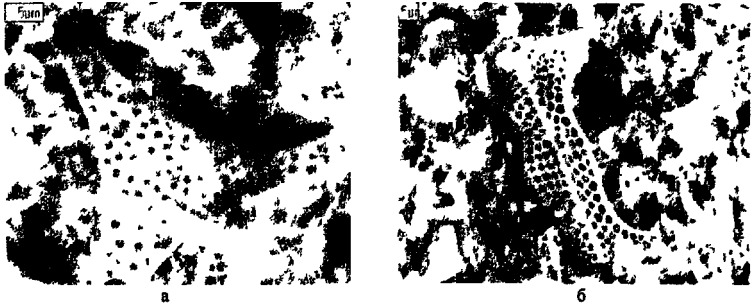


Рис. 1. Скелетные остатки панцирей диатомовых водорослей, а - продольный вид, б - поперечный вид.

Аморфное состояние диоксида кремния в таких горных породах предполагает более интенсивное, по сравнению с кристаллическим диоксидом кремния, взаимодействие с гидроксидом натрия.

3. Низкотемпературный синтез жидкого стекла.

Получение жидкого стекла осуществлено методом прямого низкотемпературного синтеза. Этот метод основан на способности различных форм кремнезема, в том числе низкотемпературного кварца и аморфного кремнезема, растворяться в щелочном растворе.

3.1. Синтез жидкого стекла с использованием кристаллического кремнезема

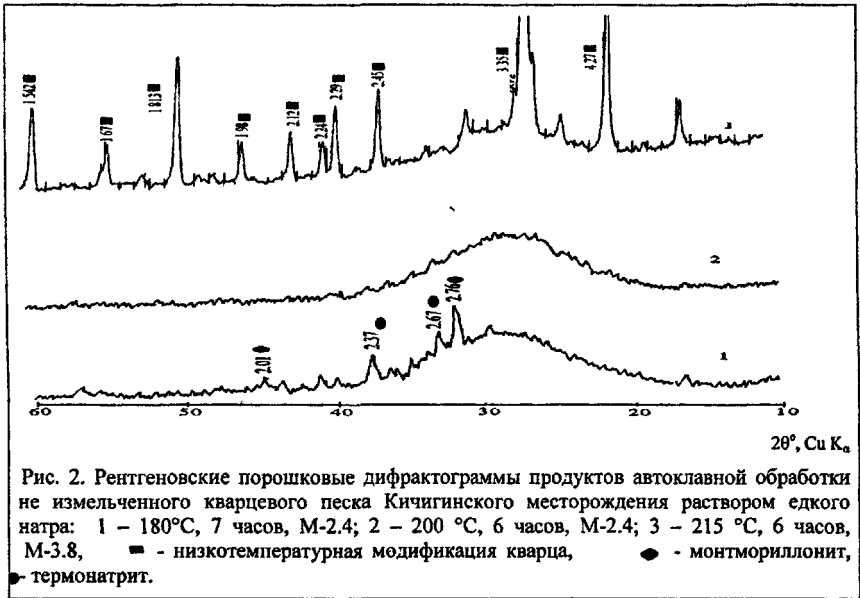
В качестве компонентов, содержащих кристаллический кремнезем, использован кварцевый песок и отходы формовочных смесей предприятия металлургического машиностроения. Установлено, что для получения жидкого стекла с модулем 2.4 методом низкотемпературного синтеза из кварцевого неизмельченного песка Кичигинского месторождения необходима автоклавная обработка в течение 7 часов при температуре не менее 195 °С (рис. 2). Жидкое стекло с модулем 2.44 и 3.05 апробировано на Уфалейском заводе металлургического машиностроения (УфЗММ) для изготовления жидкоподвижных смесей. Стержни с применением синтезированного жидкого стекла удовлетворяют требованиям нормативно-технических документов завода УфЗММ.

В отраслевой научно-исследовательской лаборатории технологии литейных процессов Челябинского Государственного технического университета проведены испытания форм и противопригарных покрытий для производства стальных отливок на жидком стекле, приготовленном методом низкотемпературного синтеза. Отмечено, что формы из опытных смесей не отличаются от форм, изготовленных по цеховой технологии. Проведенные испытания показали возможность применения синтезированного жидкого стекла для изготовления жидкостекольных форм и противопригарных покрытий, оно рекомендовано для промышленных целей при производстве стального литья.

Более высокие значения модуля до 3.8, получены при температуре 215 °С. Продукт автоклавной обработки кварцевого неизмельченного песка раствором едкого натра с соотношением компонентов, которое обеспечивает значение модуля 3.8, содержит непрореагировавший кремнезем (рис. 2). Поэтому такой продукт нельзя принять за чистое жидкое стекло, а можно лишь считать его жидкостекольным связующим, пригодным в качестве крепителя для производства литейных форм. Для получения чистого жидкого стекла необходима дополнительная стадия разделения жидкого стекла и непрореагировавших зерен кварца. Для интенсификации процесса получения жидкого стекла с модулем 2.4-3.2 методом прямого низкотемпературного синтеза, из кристаллического кремнеземсодержащего сырья, необходима его первоначальная активация (помол).

Улучшение качества жидкого стекла и увеличения растворимости кварцевого песка в щелочном растворе осуществлено за счет

предварительного измельчения песка в шаровой мельнице. Модуль жидкого стекла увеличен до 2.5. Кварцевый песок, измельченный в течение 4 часов, обработан в растворе едкого натра при температуре 180 °С в течение 5 часов. Полученный продукт обладает клеящими свойствами, свободной щелочи не содержит. По результатам химического анализа содержание в нем SiO_2 составляет 56,68 мас. %, Na_2O — 22,5 мас. %. Образовавшийся на рентгенограммах диффузионный подъем в области 28° 22 - 30 град



соответствует аморфному веществу, что характерно для жидкого стекла.

При увеличении продолжительности помола кварцевого песка до 8 часов, возможен синтез жидкого стекла с М - 2,7, при 150°С и давлении 0,5-10⁶ Н/м², в течение 6 часов. В качестве альтернативной шаровой мельнице для помола кварцевого песка использована струйная мельница. Продолжительность помола кварцевого песка в струйной мельнице сокращена с 7 ч (шаровая мельница) до 0,5 ч, при этом отсутствует намол примесей с рабочими поверхностями мельницы. Параметры синтеза жидкого стекла остались такими же, т.е. М - 2,7, 150°С и давление 0,5-10⁶ Н/м², продолжительность 6 часов.

В процессе синтеза установлено, что при одинаковой удельной поверхности измельченного кварцевого песка, решающее значение для большего выхода жидкого стекла, имеет температура (рис. 3).

Для получения жидкого стекла (выход 90 мас.%) при температуре 150 °С требуется продолжительность автоклавной обработки 6 часов, а при 180 °С в два раза меньше (рис. 3).



Рис. 3. Зависимость количества непрореагировавшего кремнезема от продолжительности автоклавной обработки 1-2 - удельная поверхность песка 700 м²/кг, 3-4 - удельная поверхность песка 800 м²/кг, 1-3 - температура 150°C, 2-4 - температура 180°C.

Большой выход стекла в первые 2-3 часа гидротермальной обработки из кварцевого песка с меньшей удельной поверхностью происходит вследствие того, что растворимость в области перешейка между частицами кремнезема при отрицательном радиусе кривизны оказывается меньше, чем растворимость в других участках поверхности кварцевого зерна (рис.4).

При большей удельной поверхности, в единице объема кремнезем-шелочной суспензии таких участков больше, поэтому требуется большее количество времени на их разделение и увеличение общей площади взаимодействия с раствором едкого натра.

$$S_1 = S_2, \quad S_1 = n_1 \cdot D_1, \quad S_2 = n_2 \cdot D_2, \text{ следовательно:}$$

$n_1 \cdot D_1 = n_2 \cdot D_2$, так как $D_1 > D_2$ то $n_2 > n_1$, где S_1, S_2 - условная единица объема, D_1 - диаметр частиц в песке с удельной поверхностью 700 м²/кг, D_2 - диаметр частиц в песке с удельной поверхностью 800 м²/кг, n_1 - количество частиц диаметром D_1 , n_2 - количество частиц диаметром D_2

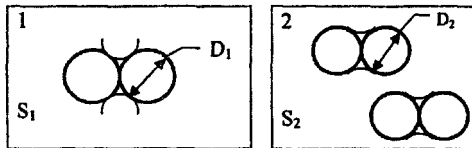


Рис. 4. Схема растворения частиц кремнезема 1 - $S_{уд} = 700 \text{ м}^2/\text{кг}$, 2 - $S_{уд} = 800 \text{ м}^2/\text{кг}$

Произведен расчет расхода энергии на получение жидкого стекла в лабораторных условиях. Оптимальными технологическими параметрами получения жидкого стекла прямым низкотемпературным синтезом являются: давление $1,0 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$, температура 180°C и время гидротермальной выдержки 4 часа (удельные энергозатраты составляют 46,08 кВтч/кг). На получение жидкого стекла при $0,5 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$, температуре 150°C и времени автоклавной обработки 6 часов затрачивается 56,32 кВтч/кг. Качество полученного продукта при этом приблизительно одинаковое, однако расход энергии на 18-22 % больше. Таким образом, на получение жидкого стекла с модулем 3 0 из предварительно измельченного кварцевого песка в шаровой мельнице затрачивается не менее 8 часов, при этом рациональна автоклавная обработка при температуре 180 °С.

С целью снижения продолжительности процесса получения жидкого стекла методом прямого низкотемпературного синтеза совмещены две технологические операции: помол и щелочное воздействие на кремнеземсодержащий компонент. С целью снижения доли материальных затрат на сырье и с целью утилизации побочных продуктов производства использованы кремнеземсодержащие формовочные отходы. Установлено, что увеличение времени механохимической обработки кварцевого песка в шаровой мельнице ведет к увеличению растворимости кварца в автоклаве при постоянном давлении.

В результате экспериментальной работы установлено, что для получения жидкого стекла с модулем 2.6-2.7, оптимальная продолжительность механохимической обработки исходной смеси в шаровой мельнице составляет 6-8 часов, время гидротермальной обработки 4,5-5,5 часов при 140-150°C и давлении 0,45-0,55-10⁶ Н/м². Образование жидкого стекла в шаровой мельнице, зафиксировано после двух часов совместного помола кремнеземсодержащих отходов и едкого натра. При этом продукт механохимической обработки обладает клеящими свойствами, не содержит свободной щелочи. Выход жидкого стекла увеличивается с увеличением продолжительности измельчения исходной сырьевой смеси (рис. 5). При увеличении продолжительности механохимической обработки до 12 часов выход жидкого стекла достигает 90 об.% и остается на этом уровне. Для получения 90 об.% жидкого стекла с различным значением модуля необходимо от 8 до 20 часов помола. При этом плотность получаемого продукта возрастает прямо пропорционально времени механохимической обработки (рис. 6). Увеличение плотности продуктов механохимической обработки связано с увеличением количества кремнезема, перешедшего в раствор, т. е. с образованием жидкого стекла более высокого модуля.



Рис. 5. Зависимость выхода жидкого стекла от модуля и продолжительности помола:

1 - М - 2,6, 2 - М - 2,8,
3 - М - 3,0, 4 - М - 3,2.

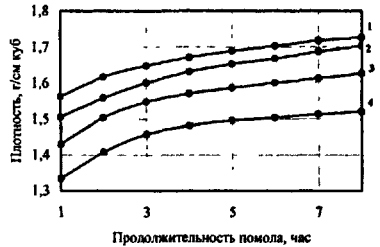


Рис. 6. Зависимость плотности жидкого стекла от модуля и продолжительности помола:

1 - М - 3,2, 2 - М - 3,0,
3 - М - 2,8, 4 - М - 2,6.

По данным рентгенофазового, дифференциально-термического и химического (табл. 1) анализов жидкое стекло, которое получено методом прямого низкотемпературного синтеза из кристаллического кремнеземсодержащего сырья и раствора едкого натра, обладает такими же

свойствами, как и жидкое промышленное стекло, полученное путем высокотемпературного сплавления кварцевого песка и соды. Жидкое стекло, полученное на основе кремнеземсодержащих отходов, имеет серый цвет, поэтому наиболее целесообразное его использование для производства литейных форм, жароупорных и теплоизоляционных бетонов и растворов.

Таблица 1

Химический состав сухого остатка жидкого стекла на основе формовочных смесей

№ образца	Содержание оксидов, %										
	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	ZrO ₂	Σ	Модуль
1	66,59	24,07	0,57	6,61	0,22	0,14	0,36	0,20	0,13	98,89	2,79
2	67,32	23,17	0,54	6,61	0,22	0,14	0,40	0,17	0,13	98,70	2,96

С целью снижения давления и продолжительности синтеза жидкого стекла проведена серия экспериментов с использованием горных пород, содержащих аморфный диоксид кремния.

3. 2. Синтез жидкого стекла на основе горных пород, содержащих аморфный диоксид кремния

На основе горных пород, синтез жидкого стекла произведен при



Рис. 7. Зависимость интенсивности рентгеновских отражений продуктов синтеза жидкого стекла с М-3.0 на основе трепела Благодатенского месторождения: 1 — $0,335 \cdot 10^{-9}$ м, 2 — $0,182 \cdot 10^{-9}$ м, 3 — $0,154 \cdot 10^{-9}$ м, 4 — $0,246 \cdot 10^{-9}$ м (кварц).

соотношении диоксида кремния и гидроксида натрия, обеспечивающих модуль 2.8-3.0. Синтез осуществлялся в шаровой мельнице периодического действия в течение от 2

до 10 часов. После четырех часов механохимической обработки трепела Благодатенского месторождения раствором щелочи в шаровой мельнице не получено жидкое стекло (рис. 7). Однако после дополнительной обработки при температуре кипения и атмосферном давлении суспензия проявляет клеящие свойства.

Суспензия на основе трепела Кутейниковского месторождения проявляет клеящую способность после 8 часов помола. Дальнейшее увеличение продолжительности механохимического взаимодействия ингредиентов суспензии не приводит к изменению плотности и модуля жидкого стекла.

Для получения жидкого стекла на основе трепела Фокинского месторождения, необходимо осуществлять механохимическую обработку

исходной щелочекремнеземистой смеси в течение 6 ч, однако клеящие свойства суспензии проявляются уже после 1 ч механохимического воздействия.

Результаты рентгенофазового анализа (рис. 8) показали, что с увеличением продолжительности механохимического взаимодействия

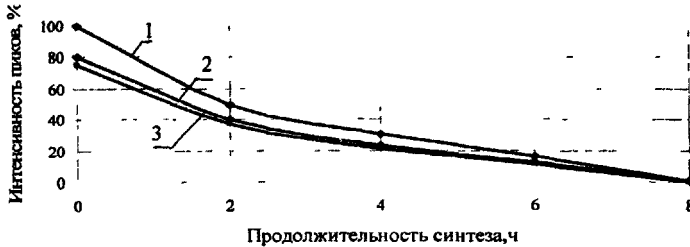


Рис. 8. Зависимость интенсивности рентгеновских отражений продуктов синтеза жидкого стекла от продолжительности синтеза: М-3.0. 1 – $0,335 \cdot 10^{-9}$ м, 2 – $0,182 \cdot 10^{-9}$ м (кварц), 3 – $0,267 \cdot 10^{-9}$ м.

уменьшается содержание исходных кристаллических фаз и возрастает содержание аморфной фазы. На рентгенограммах зафиксировано уменьшение пиков соответствующих низкотемпературному кварцу. После 8 ч помола эти отражения переходят в большой диффузный подъем в области 2θ 14-30 град, что соответствует веществу без кристаллической решетки, т. е. жидкому стеклу. Полученное жидкое стекло имеет силикатный модуль 3.0. Увеличение размера агрегатов исходного трепела до $(10-20) \cdot 10^{-3}$ м ведет к увеличению времени синтеза жидкого стекла в два раза. На основе трепела Фокинского месторождения получен упрощенный вариант синтеза жидкого стекла, так как этот трепел более активен.

Таблица 2

Химический состав жидкого стекла, синтезированного на основе диатомита

Наименование показателя	Продолжительность синтеза, ч			
	2	4	6	8
1. Массовая доля SiO_2 , %	6,18	6,80	8,30	19,30
2. Массовая доля $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, %	0,44	0,62	0,68	0,82
3. Массовая доля CaO , %	0,57	0,79	0,90	0,93
4. Массовая доля Na_2O , %	9,996	9,25	8,50	7,32
Силикатный модуль	0,62	0,75	1	2,7

Химический состав продуктов механохимического взаимодействия исходных ингредиентов имеет вид, мас. %: (трепел Кутейникского месторождения) SiO_2 -56,22; $\text{SiO}_{2\text{общ}}$ -65,56, Al_2O_3 – 7,28, Fe_2O_3 – 1,19, CaO – 1,29, MgO -0,45, K_2O -0,72, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{акт}}$ -9,55, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}$ -19,3, п.п.п.-3,96, $\Sigma = 100$, трепела Фокинского месторождения и гидроксид натрия – мас. %: SiO_2 – 59,86; Al_2O_3 – 5,28, Fe_2O_3 -1,59, CaO – 0,54, MgO – 0,70, K_2O – 0,79, Na_2O – 24,08, ZrO_2 – 0,02, п.п.п. – 7,14, $\Sigma = 100$. Аналогичные эксперименты проведены на основе природного диатомита и пылевидных отходов диатомитового кирпича, обожженного при 850 °С. Жидкое стекло (табл. 2), синтезированное на основе обожженного диатомита, прозрачное, бесцветное.

В результате гидротермальной обработки сырьевой смеси с использованием диатомита синтезировано жидкое стекло с модулем 2.7.

3. 3. Технологическая реализация разработанных методов синтеза жидкого стекла

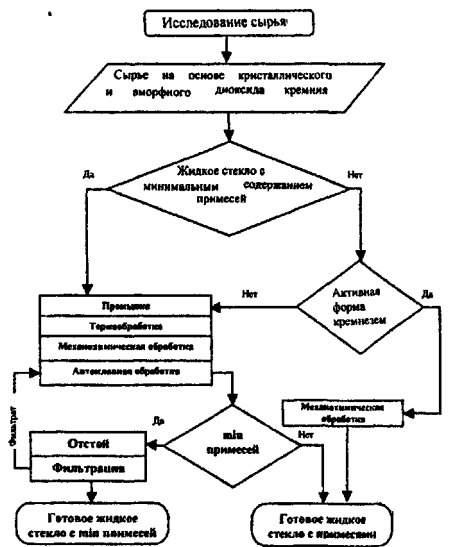


Рис. 9. Схема получения жидкого стекла методом низкотемпературного синтеза.

Для промышленной реализации, предложенной в данной работе технологии получения жидкого стекла методом прямого низкотемпературного синтеза, компонент (кварцевый песок) транспортируют, сушат и складируют в приемные устройства. Далее кремнеземистый компонент через весовой дозатор подают в мельницу для помола до удельной поверхности $700-800 \text{ м}^2/\text{кг}$. Едкий натр растворяют при подаче воды или водяного пара. Подача воды (пара) происходит до получения необходимой плотности щелочного раствора $1450 \pm 10 \text{ кг/м}^3$.

Подготовленные компоненты смешивают в количествах, необходимых для получения заданного модуля и расчетной плотности, подают в шаровую мельницу периодического действия, а затем в автоклав. Преимуществом предлагаемой технологии синтеза жидкого стекла является возможность вторичного использования промышленных кремнеземосодержащих отходов, таких как отходы литейных форм. Жидкое стекло, синтезированное таким образом, может быть использовано для производства литейных форм, т. о. осуществляется организация безотходных технологий. В этом случае необходимость тонкого предварительного измельчения отходов исключается (рис. 9). Важным отличием использования в качестве кремнеземосодержащего компонента его аморфных форм (трепел), является исключение из технологической цепочки процесса автоклавирования. Это стало возможным за счет более высокой реакционной способности аморфного диоксида кремния, в сравнении с кристаллическим. Жидкое стекло, полученное из трепела, содержит в своем составе до 12-15% сопутствующих глинистых примесей, поэтому его применение эффективно для силикатирования грунтов, в качестве крепителя литейных форм и для производства строительных материалов.

Первой и основной стадией предлагаемой технологии является тщательное изучение сырьевого кремнеземсодержащего компонента и установление качественного и количественного состава примесей. Дальнейшие стадии зависят от требований, предъявляемых к готовому жидкому стеклу. Для получения чистого жидкого стекла необходимо удалить примеси из кремнеземсодержащих компонентов, произвести механохимическую обработку в растворе едкого натра, провести автоклавную обработку и очистку жидкого стекла. Для получения жидкостекольных смесей предварительной подготовки сырья не требуется, кроме того, исключается стадия автоклавирования в случае использования кремнеземсодержащих компонентов на основе активных форм кремнезема.

4. Экономическая эффективность получения жидкого стекла методом прямого низкотемпературного синтеза

С целью определения экономической эффективности получения жидкого стекла методом прямого низкотемпературного синтеза произведен сравнительный анализ затрат на получение жидкого стекла как методом прямого низкотемпературного синтеза, так и традиционным способом сплавления кварцевого песка с содой и растворением в автоклаве.

Для получения жидкого стекла с модулем 2.4-3.0 из кварцевого измельченного песка необходима автоклавная обработка в течение не менее 6 часов при 150°C и давлении не менее $0,5 \cdot 10^6$ Н/м², выход автоклава в рабочий режим составляет 1 час. При измельчении кварцевого песка на струйной мельнице затрачивается 0,5 часа, при этом расходуется 88 кВтч. Затраты на растворение кремнезема в автоклаве приняты равными затратам на растворение силикат-глыбы. Учитывая вышеизложенное, произведен расчет затрат на сырье и энергоносители при производства жидкого стекла методом прямого низкотемпературного синтеза. Установлено, что при низкотемпературном гидротермальном синтезе жидкого стекла указанные затраты на 40% ниже аналогичных затрат при производстве жидкого стекла высокотемпературным сплавлением кварцевого песка и соды.

В конечном итоге себестоимость жидкого стекла, полученного методом прямого низкотемпературного синтеза ниже традиционного на 45 % и условный годовой экономический эффект составит более 1 млн. руб.

5. Получение теплоизоляционных материалов на жидком стекле

С целью выявления пригодности синтезированного жидкого стекла и жидкостекольной композиции для производства СМ проведены эксперименты по получению теплоизоляционных материалов и красок.

Основным технологическим процессом, обеспечивающим получение теплоизоляционного материала, является поризация, которая осуществляется путем испарения воды при температуре, превышающей температуру кипения. В этой системе вода является единственным поробразующим компонентом.

В растворе с постоянной плотностью при увеличении модуля жидкого стекла концентрация растворенного диоксида кремния увеличивается, а так же увеличивается, и объем поризованного материала. При этом снижается



Рис. 10. Продолжительность образования пористого материала из жидкого стекла в зависимости от скорости нагрева. 1 - скорость нагрева 17 град/мин, 2 - скорость нагрева 4 град/мин, 3 - скорость нагрева 3,5 град/мин.

завязанного жидкого стекла не зависит от разбавления водой. Вода удаляется при температуре кипения, без образования прочной однородной пористой структуры. С целью минимизации затрат на испарение воды ее количество должно составлять не более 35 мас.%. Эффективнее использовать гелеобразные массы. Для поризации чистого жидкого стекла без добавок достаточна температура 180-200 °С. Жидкое стекло быстрее поризуется при более высокой скорости нагрева (рис.10), но продукты поризации имеют неоднородную структуру. Материалы имеют мелкопористую структуру, при скорости нагрева 4 °С/мин. Такая структура наиболее благоприятна для звукоизоляционных материалов. Ускоренный режим нагрева можно использовать для получения теплоизоляционных материалов малых объемов, толщиной до $(10-12) \cdot 10^{-3}$ м или гранул. Минимальное время, которое затрачено на получение пористого материала из жидкого стекла, составляет 15 мин. При нагревании жидкого стекла в интервале температур 20-100°С происходит удаление несвязанной воды, частичная поризация и твердение жидкого стекла. Одновременно объем увеличивается в 4 раза, а материал обладает повышенной адгезией к форме. При температуре 130-145 °С происходит вторичное порообразование материала, которое заканчивается при температуре до 180 °С. Общее увеличение объема составляет 8 раз, на втором этапе порообразования адгезии теплоизоляционного материала к форме нет. И в интервале температур 180-200 °С изменений с материалом не происходит. Для порообразования достаточна температура до 200 °С. По данным рентгеновского фазового анализа поризованные продукты жидкого стекла состоят из кварца и кристаллических гидросиликатов натрия (рис. 11), растворимых в воде. Для производства теплоизоляционных материалов использовано жидкое стекло с непрореагировавшим диоксидом кремния и

доля щелочного компонента. С увеличением модуля жидкого стекла, на единицу объема поризованного материала приходится меньшее количество гидроксида натрия. Следовательно, использование жидкого стекла с более высоким модулем с экономической точки зрения предпочтительнее. Выявлено, что степень увеличения объема поризованного жидкого стекла не зависит от разбавления водой.

примесями, которые могут стать наполнителями. С целью исключения стадии очистки и полного безотходного использования синтезированной жидкостекольной смеси проведены эксперименты, направленные на исследования свойств теплоизоляционных материалов, приготовленных из жидкостекольных смесей.

Для повышения водостойкости и прочности теплоизоляционных гранул в состав жидкостекольной смеси введены добавки: аморфные кремнеземсодержащие отходы (г. Воскресенск), стеклобой боросиликатного

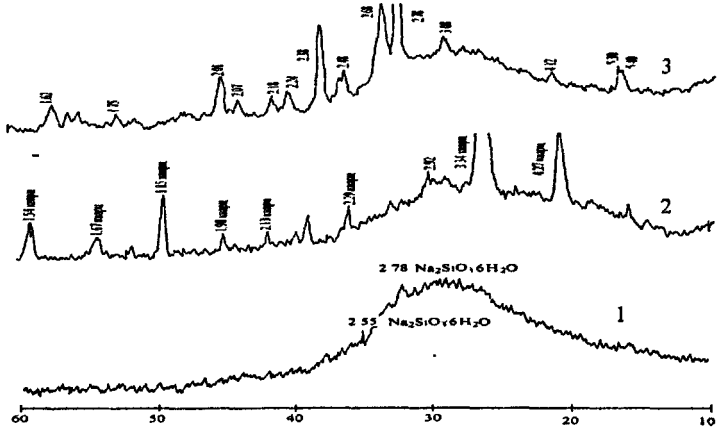


Рис. 11. Рентгеновские порошковые дифрактограммы продуктов поризации жидкого стекла:

- 1 – промышленное отфильтрованное (М - 2.8),
 2- на основе кварцевого строительного песка без фильтрации (М - 3.2),
 3- на основе отходов формовочных смесей без фильтрации (М - 3.3),

стекла марки НС-3 (Белгородский витаминный комбинат), трепел, опока. Коэффициент водостойкости, равный 1, получен для материалов с добавкой опоки (рис. 12). С увеличением

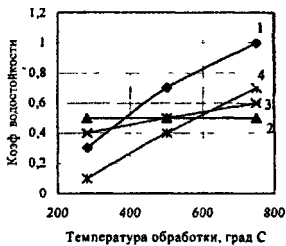


Рис.12. Зависимость водостойкости гранул от температуры обработки и вида добавки:
 1 – опока, 2 – трепел, 3 – аморфный кремнеземсодерж. отход. 4 – стеклобой

температуры порообразования гранул водостойкость увеличивается.

Основные эксплуатационные характеристики теплоизоляционных материалов представлены в таблице 3. Гранулы, сформированные в растворе хлорида кальция, имеют высокую прочность и водостойкость. Одним из недостатков формирования гранул таким способом является растворимость и высокая стоимость хлорида кальция. Поэтому опробована возможность формирования гранул путем огеливания жидкостекольной смеси при температуре 18-22 °С. Для формирования тепло-изоляционных материалов в виде гранул, были

использованы: жидкое стекло - отход производства металлургического комбината г. Ижевск (Удмуртия). Плотность отходов жидкого стекла Ижевского металлургического комбината, составляет 1324 кг/м³, влагосодержание 63 мас. %.

Таблица 3

Характеристики теплоизоляционных материалов

Марка ТИМ	Плотность кг/м ³	Предел прочности при сжатии, 10 ⁶ Н/м ²	Водопоглощение часовое, мас. %	Теплопроводность, Вт/м ² °С	Кэф-фициент водостойкости	Потери массы при кипячении, мас. %	Паростойкость, ч
Блочный теплоизоляционный материал на жидком стекле							
150	65-150	0 1-0.2	50-85	0.04-0.05	-	100	0
250	200-250	0 5-2	40-65	0.07-0.09	-	100	0.5
300	300-350	1.1-3 2	20-35	0.09-0.10	1	4	Более 1
Гранулированный материал							
100	60-90	0.05-0.16	20-40	0.04-0.06	-	100	0
200	150-200	0 6-0.15	0.2-17	0.07-0 09	1	4	Более 1
250	220-250	1-2	0 2-17	0.09-0.101	1	4	Более 1

Жидкостекольная смесь представляет собой суспензию химически активных наполнителей и добавок, в качестве которых используются следующие материалы: молотые кварцевый песок и металлургический шлак (Кривой Пог). Затвердевшая масса измельчена до получения частиц размером (2-3)-10³ м. Температура вспенивания частиц 250-270 °С. В результате получены светло-коричневые теплоизоляционные гранулы размером (5-20)-10³ м (табл. 4). Плотность отдельной гранулы составляет 350 кг/м³, прочность при расколе 0,25-10⁶ Н/м². После 4-х суток водонасыщения прочность гранул не меняется.

Таблица 4

Характеристики гранулированных теплоизоляционных материалов

Диаметр гранул, 10 ³ м	Насыпная плотность, кг/м ³	Время поризации, мин	Предел прочности на сжатие при 20% деформации, 10 ⁶ Н/м ²	Водопоглощение, мас. %		Паростойкость, ч
				Часовое	Суточное	
5-10	220-230	15-20	0,4	9	17,5	1
10-20	210-215	20-25	0,4	9	17,5	1

Основные выводы и результаты работы

1. Разработана энергосберегающая технология прямого низкотемпературного синтеза жидкого стекла на основе природного и техногенного кристаллического и аморфного диоксида кремния с модулем 2.2-3.2 при T=40-190°С и давлении (0,4-1,0) 10⁶ Н/м². Эта технология позволяет использовать некондиционные кварцевые мелкозернистые пески, промышленные автоклавы, предназначенные для растворения силикат-глыбы и гибко менять ассортимент жидкого стекла как по модулю, так и по типу щелочного иона (K⁺ ↔ Na⁺). Предложенная технология синтеза жидкого стекла является экологически чистой и может быть широко использована для производства СМ, в том числе теплоизоляционных материалов.

2. Установлено, что для интенсификации процесса получения жидкого стекла методом прямого низкотемпературного синтеза необходима

предварительная активация кварцевого песка (помол до удельной поверхности 700 - 800 м²/кг) и механохимическое взаимодействие исходных компонентов. Для сухой активации кварцевого песка предпочтительнее струйная мельница, в этом случае отсутствует намол с рабочих поверхностей, а продолжительность помола составляет всего 0,5 ч.

3. Показано, что при одинаковой тонкости помола кварцевого песка, для синтеза жидкого стекла, решающим параметром является давление. Для получения жидкого стекла с модулем 2.7 из кристаллического кремнеземсодержащего сырья необходима гидротермальная обработка продолжительностью не менее 5 часов при температуре 150 °С и давление не менее $0,5 \cdot 10^6$ Н/м². Увеличение продолжительности механохимического взаимодействия кварцевого песка с раствором едкого натра в шаровой мельнице ведет к увеличению растворимости кварца в автоклаве при постоянном давлении.

4. Показана возможность получения жидкостекольных смесей на основе отходов производств, при этом установлено, что на основе кремнеземсодержащих отходов формовочных смесей по предложенной технологии, наиболее рационально получение жидкого стекла с модулем 2.6. Эффективное время механохимической обработки сырьевой смеси в шаровой мельнице составляет 7 часов, а обработка при температуре кипения составляет 0,5 часа.

5. Установлено, что для получения жидкого стекла с М-2.7 на основе трепела, необходимо осуществлять механохимическую обработку исходной щелочекремнеземистой смеси в течение 6 часов.

6. На основе экспериментальных жидкостекольных композиций разработана технология получения блочных и гранулированных теплоизоляционных материалов, при этом установлено, что водосодержание жидкостекольной смеси должно быть 35 мас. %. Гранулы имеют предел прочности при сжатии $1,1 \cdot 10^6$ Н/м², водопоглощение 20-28 %, коэффициент водостойкости 1. Сферические гранулы размером (3-12)·10⁻³ м с насыпной плотностью 85 кг/м³ имеют прочность в цилиндре при 20 % деформации $0,4 \cdot 10^6$ Н/м², блочный теплоизоляционный материал плотностью 200 кг/м³ имеет предел прочности при сжатии $0,4 \cdot 10^6$ Н/м².

7. Установлено, что для повышения водостойкости теплоизоляционных материалов самыми эффективными при температуре порообразования 700-800 °С являются опки. На основе отходов жидкого стекла и с добавлением металлургического шлака и молотого кварцевого песка получены водостойкие гранулы теплоизоляционного материала, путем коагулирования жидкостекольной смеси при температуре порообразования 250-270 °С.

8. При проведении опытных работ на Уфалейском заводе металлургического машиностроения, в сталелитейном производстве акционерного общества "Энергомаш", на Шебекинском химическом заводе, в производственных условиях ОАО "Диатомит-Инвест", установлена возможность промышленного использования жидкого стекла, полученного методом прямого низкотемпературного синтеза, при этом его себестоимость

ниже традиционного на 45 % и условный годовой экономический эффект составит около 1 млн. руб.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Везенцев А.И., Вернидубов И.Д., Пахлевонян Г.В., Тарасова И.Д. Железосодержащие эмалевые покрытия// Стекло и керамика.- 1993.-№ 11-12.-с. 32-34.
2. Везенцев А.И., Коломыщев Е.Е., Везенцев А.А., Тарасова И.Д. Производство жидкого стекла одностадийным способом//Литейное производство.-1994.-№ 7.- с. 17.
3. Везенцев А.И., Беседин П. В., Тарасова И.Д. Поросиликат - эффективный теплоизоляционный материал //Тезисы докладов Международной конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии строительных материалов, изделий и конструкций». - Белгород, 1995. -ч.3. -с. 37-38.
4. Везенцев А.И., Коломыщев Е.Е., Везенцев А.А., Тарасова И.Д. Получение и применение щелочекремнеземистого вяжущего // Сборник докладов Международной конференции «Промышленность стройматериалов и стройиндустрия, энерго- и ресурсосбережение в условиях рыночных отношений». - Белгород, 1997. -ч.3. С.145-150.
5. Везенцев А.И., Тарасова И.Д. Краски силикатные: возможности производства и преимущества применения//Сб. док. конференции «Композиционные строительные материалы. Теория и практика».-Пенза, 2002.-с. 84-86.
6. Везенцев А.И., Тарасова И.Д. Теплоизоляционные материалы на основе жидкого стекла// Тезисы док. Международной конференции «Современные наукоемкие технологии». - Сочи, 2002.-с. 9.
7. Везенцев А.И., Тарасова И.Д., Беседин П.В., Панова О.А. Строение, вещественный состав и физико-химические свойства природного диатомита, использование его в технологии строительных материалов//Сборник докладов Восьмых академических Чтений РААСН «Современное, состояние и перспектива развития строительного материаловедения». - Самара, 2004.-с. 107-110.

Подписано в печать 31.05.2005 г., Формат 60x84/16
1 Усл.-изд. л, тираж 100 экз., заказ № 52

Отпечатано в Белгородском государственном технологическом
университете им. В.Г. Шухова.
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46

09 MAR 2005



1604