

На правах рукописи

Пасечников Юрий Викторович

**СИНТЕЗ ОКРАШЕННЫХ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ
ИЗ ЖИДКОГО СТЕКЛА,
ПОЛУЧЕННОГО ПРЯМЫМ РАСТВОРЕНИЕМ КРЕМНЕЗЕМА**

05.17.11 – Технология керамических, силикатных
и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

г. Томск
1998г.

Работа выполнена на кафедре физической химии, технологии силикатов и неорганических веществ Томского политехнического университета.

Научные руководители:

доктор технических наук, профессор

Верещагин Владимир Иванович

кандидат технических наук, доцент

Лотов Василий Агафонович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Козлова Валентина Кузьминична

кандидат технических наук,

старший научный сотрудник

Главацкий Юрий Федорович

Ведущая организация – ОАО «Томский домостроительный комбинат»

Защита состоится 25 ноября 1998 года в 15 часов на заседании диссертационного совета К063.80.11 в Томском политехническом университете по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина 43, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан 24 октября 1998 г.

Общая характеристика работы

Актуальность темы: Тонкодисперсные наполнители в последнее время находят самое широкое применение в различных промышленных технологиях, например в лакокрасочной, бумажной, резиновой, мыловаренной промышленности, промышленности по производству средств защиты растений, полимерных материалов, строительных изделий и т.д. Большую потребность в данных материалах испытывают предприятия, производящие сухие штукатурные смеси, предназначенные для декоративной отделки зданий.

Традиционным способом получения тонкодисперсного наполнителя является многоступенчатый помол различных природных и техногенных материалов. Однако у этого способа имеются существенные недостатки, ограничивающие его использование, а именно: сложность технологии, высокие затраты энергии на помол, изменение состава размалываемого материала за счет намола частиц мельших тел и др. В тоже время известен другой способ получения наполнителей с размерами частиц лишь на один - два порядка выше молекулярного размера - осаждение тонкодисперсных порошков, состоящих из гидросиликатов кальция и гидратированного кремнезема из раствора силиката натрия различными осадителями. Таким порошкам уже в процессе их изготовления можно придавать различные свойства - например, объемное окрашивание для использования их в качестве наполнителей в различных отраслях.

Использование в данной технологии жидкого стекла, полученного традиционным способом через силикат-глыбу, заметно удорожает получаемый продукт. Решить данную проблему можно путем использования растворимых силикатов натрия, полученным путем прямого растворения кремнеземсодержащих материалов в щелочном растворе под давлением в автоклаве. Получаемый продукт по некоторым оценкам дешевле жидкого стекла из силикат-глыбы на 75%. Однако, несмотря на достаточную изученность химизма данной реакции, до сих пор не определены ее основные кинетические параметры. В существующих технологиях количество реагирующих материалов (главным образом - количество вводимой воды) определяется в расчете на получение продукта с конечной плотностью и вязкостью, тем самым уменьшая концентрацию щелочи, что для противодействия закону действующих масс требует увеличения технологических параметров. Поэтому исследование закономерностей синтеза жидкого стекла и наполнителей на его основе является актуальной задачей.

Диссертационная работа была выполнена в рамках госбюджетной темы «Разработка технологических принципов и приемов нетрадиционного использования силикатного сырья Сибири в производстве стекломатериалов, твердеющих композиций и керамических материалов»; программы «Сибирь», подпрограмма 6.01 «Новые материалы и технологии» (номер государственной регистрации 81030080), тема 2.26.2.6; а также в соответствии с планом научных исследований

Томского политехнического университета «Разработка эффективных технологий и материалов на основе природного и технического сырья и отходов промышленности» (код темы по ГАСНТИ 61.35.31).

Цель работы: Разработка технологии синтеза декоративных наполнителей на основе жидкого стекла, полученного прямым растворением кремнеземсодержащих материалов в щелочном растворе.

В соответствии с поставленной целью были поставлены и решены следующие

Задачи работы:

1. Разработка технологии получения жидкого стекла с заданными свойствами при минимизированных параметрах технологического процесса;

2. Изучение кинетики процесса растворения кремнеземсодержащих материалов в щелочных растворах с установлением зависимости скорости растворения от технологических факторов и определение оптимальных условий ведения процесса.

3. Разработка способа получения на основе синтезированного жидкого стекла объемно окрашенных наполнителей путем ввода соединений металлов-хромофоров, определение качественного состава продуктов происходящих при этом химических реакций.

Научная новизна:

• Установлено, что важнейшим технологическим фактором процесса получения жидкого стекла одностадийным методом из кремнеземсодержащих материалов и щелочесодержащего компонента при пониженных температуре и давлении является использование оптимальной концентрации раствора щелочного компонента, равной 34-36%;

• Определен способ ввода окрашивающей добавки при синтезе наполнителей - непосредственно в жидкое стекло перед вводом раствора хлорида кальция;

• Выявлены 2 группы химических реакций, происходящих в системе в зависимости от растворимости окрашивающей добавки, а именно: при введении нерастворимой добавки, фазовый состав продуктов реакции представлен гидросиликатами кальция, гидратированным кремнеземом и равномерно распределенной в их среде добавкой, при использовании растворимого соединения, в осажденном наполнителе наряду с гидросиликатами кальция и гидратированным кремнеземом образуются гидросиликаты соответствующего металла-хромофора;

• Установлено, что фазовый состав полученных наполнителей, наряду с гидратированным кремнеземом представлен низкоосновными гидросиликатами кальция, характеризующимися отношением CaO/SiO_2 , в пределах от 0.8 до 1.5 вне зависимости от концентрации и количества осаждающего реагента.

На основании полученных результатов исследований подготовлены 2 заявки на патент (№98104373 и №98104515, приоритет от 17.02.98).

Практическая ценность:

- минимизированы технологические параметры и разработаны технологические регламенты малоэнергоемкого способа получения жидкого стекла прямым растворением кремнеземсодержащих материалов в щелочном растворе;
- получены окрашенные наполнители и разработан технологический регламент на их производство;
- установлена возможность регулирования удельной поверхности получаемых наполнителей;
- синтезированные окрашенные наполнители обладают высокими физико-химическими характеристиками, свето- и температуростойкостью;
- в качестве сырьевых материалов используются отходы промышленности и некондиционное сырье.

Реализация работы: Полученные в работе научные результаты были подтверждены проведением промышленных экспериментов в ООО "Сибикон" (г. Новосибирск) и ЗАО "Экспертгазгеология" (г.Томск). Внедрение данной технологии планируется в ООО "РУТО" (г.Томск), производственные испытания запланированы на декабрь 1998 года.

Апробация работы: Основные положения и результаты исследований докладывались и обсуждались на VIII Всесоюзном научно-техническом совещании по химии и технологии цемента (Москва, НИИ Цемент, 1991 г.); международной научной конференции аспирантов и молодых ученых имени академика М.А.Усова "Проблемы геологии и освоения недр" (Томск, ТПУ, 1998 г.); всероссийской конференции "Актуальные проблемы строительного материаловедения" (Томск: ТГАСУ, 1998 г.).

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 184 страницах машинописного текста, состоит из 5 глав и основных выводов, содержит 84 рисунка, 52 таблицы. Список литературы насчитывает 136 источников.

Публикации: Основное содержание работы и ее результаты опубликованы в 2 заявках на патент и 4 тезисах докладов.

Содержание работы

Во введении дано обоснование выбора темы, поставлены основные цели и определены задачи исследования, показана научная новизна и практическая ценность работы.

Первая глава носит обзорный характер, в ней рассмотрены следующие вопросы:

1. *Жидкое стекло, его свойства, основные способы его получения и их сравнение.* В настоящий момент существует много способов получения жидкого стеката, из которых наибольшее распространение получили двухстадийный способ производства через силикат-глыбу и одностадийный метод прямого растворения кремнеземсодержащих материалов в щелочном растворе при повышенном давлении. В работе приводится сравнение основных технологических и экономических характеристик этих методов.

2. *Классификация сырьевых материалов для производства растворимых силикатов натрия.* Сырьевые материалы можно разделить на две группы. К первой группе - кремнеземистым материалам - относятся различные природные и техногенные материалы, содержащие в своем составе SiO_2 , в основном кварц и кварцсодержащие минералы. Имеются данные об использовании в качестве кремнеземсодержащего компонента других промышленных отходов, например стеклобоя, золы-уноса ТЭЦ и др., но наибольшее распространение получили именно природные кварцсодержащие материалы.

Во вторую группу входят различные щелочесодержащие отходы или побочные продукты других производств. Лимитирующим фактором в данном случае является концентрация щелочи в растворе и отсутствие в нем нежелательных примесей, ингибирующих процесс растворения и увеличивающих количество нерастворимого остатка.

3. *Номенклатура, условия образования, способы идентификации, свойства и методы получения синтетических гидросиликатов кальция.* В настоящее время известно свыше 20 гидросиликатов кальция, однако не все они достоверно идентифицированы. Единственно возможным способом получения гидросиликатов кальция при пониженных (в интервале 20-50 °С) температурах является их синтез по следующей реакции:



4. *Рассмотрены способы производства и основные свойства осажденных кальциево-силикатных наполнителей.*

В большинстве случаев синтетические силикаты получают осаждением из водных растворов силикатов натрия ионным обменом с катионами, образующими нерастворимые силикаты, такими как кальций. При этом тщательно контролируют производственные условия - температуру, концентрацию раствора и режим перемешивания.

На основании анализа литературных данных показана целесообразность проведения оптимизации технологических параметров растворения кремнеземсодержащих материалов в щелочных растворах. При выполнении данной диссертационной работы не было найдено какой-либо информации о производстве окрашенных синтетических гидросиликатов кальция, к тому же, несмотря на проводимые многими авторами исследования, вопрос о химизме и качественном составе продуктов данной реакции недостаточно изучен, и ученые не пришли к однозначным выводам.

Во второй главе описаны методы исследования исходных материалов и полученных продуктов, в частности рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре "ДРОН - 3М" с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения.

Термические исследования производились на лабораторных установках кафедры ТС ТПУ со средней скоростью нагрева при проведении ТГ анализа - 15-20°C/мин, ДТА - 6 °C/мин.

Дисперсность сырьевых материалов определялась по удельной поверхности на приборе ПСХ-2 и по остатку на сите №008 в соответствии с ГОСТ 310.2-76, дисперсность полученных наполнителей определялась по методу БЭТ.

В качестве кремнеземсодержащих материалов в данной работе были использованы кварцит Антоновского месторождения и кварцевый концентрат (отход производства топазового концентрата месторождения «Копна» (Кемеровская область), химический состав которых приведен в табл. 1.

В качестве эталона для сравнения химической активности в работе был использован кварц Чупинского месторождения. Данный материал был выбран из-за того, что он состоит из почти 100% кристаллического кварца и малого количества содержащихся в нем примесей.

Таблица 1

Химический состав кремнеземсодержащих материалов								
Оксид и его содержание, %	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	$\Sigma\text{R}_2\text{O}$	TiO_2	ППП
в Антоновском кварците	97.28*	0.51	0.34	0.40	-	-	-	0.92
в Копнинском концентрате	98.56	0.64	0.16	0.08	0.04	0.05	0.11	0.08
в Чупинском кварце	99.87	0.006	-	0.009	0.0004	0.086	0.001	0.02

Примечание: * - В том числе содержание SiO_2 в активной форме - до 10%

Проведенные исследования реакционной способности кремнеземсодержащих материалов убедительно доказывают предположение гораздо более высокой степени химической активности кварцита Антоновского месторождения, нежели у Чупинского кварца. Растворимость в HF концентрата в 7, а кварцита в 5 раз выше, чем у кварца. При растворении же под давлением в NaOH, количество нераство-

римого остатка концентрата в 3, а кварцита в 2.5 раза меньше, чем у кварца. Это может быть вызвано следующими причинами:

1. Наличием в составе Антоновского кварцита до 10% $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в активной, гидратированной форме;
2. неоднородностью структуры вследствие разного происхождения. Кварц - изверженная порода с достаточно совершенными кристаллами, которые подвергаются воздействию агрессивной среды медленнее, чем частицы метаморфизированного кварцита того же размера, но состоящие из нескольких кристаллов. В последнем случае разложение идет по границам зерен и проникающим в них трещинам, так что эффективная площадь взаимодействия возрастает;
3. большим, по сравнению с Чупинским кварцем, содержанием примесей;
4. более дефектной поверхностью, большим количеством объемных дефектов.

Большая степень взаимодействия кварцевого концентрата по сравнению с Антоновским кварцитом вызвана гораздо более высокой степенью дисперсности, а также тем, что поверхность первого имеет большее количество различных дефектов, явившихся следствием сложных химико-механических воздействий при прохождении исходным материалом многоступенчатого процесса обогащения при производстве топазового концентрата.

Полученные данные по растворимости могут служить косвенной оценкой реакционной способности кремнеземсодержащих материалов, которые по возрастанию степени активности можно расположить в следующем порядке: кварцевый концентрат, кварцит, кварц.

Третья глава посвящена получению жидкого стекла методом прямого растворения кремнеземсодержащих материалов в щелочном растворе при минимизированных технологических параметрах.

Существующие технологии производства жидкого стекла одностадийным методом для растворения кремнеземсодержащих материалов в основном используют разбавленную щелочь (15-25%-ной концентрации) в комбинации с высокими значениями технологических параметров процесса (давление 2-3 МПа, температура до 300 °С и время обработки 2-5 часов). Данные технологические параметры очень высоки и требуют специального оборудования, способного выдержать такие нагрузки. Полный цикл загрузки, выхода на режим синтеза и выгрузки характеризуется высокой длительностью и занимает около 8 часов. Состав смеси (главным образом - количество вводимой воды) рассчитывается на получение продукта с необходимой конечной плотностью. При этом концентрация щелочи в растворе снижается, заставляя повышать технологические параметры растворения для противодействия влиянию закона действующих масс.

Одной из задач данной работы было определение оптимальной концентрации щелочи, достаточной для того, чтобы при возможно более низком давлении в автоклаве и небольшом времени реакции растворить кварцесодержащий материал.

Анализ полученных результатов показывает, что продукт реакции с плотно-

стью 1450-1550 кг/м³ можно получить при концентрации NaOH 26-34% при достаточно большом содержании нерастворимого остатка (до 18%). Если плотность продукта сравнительно медленно увеличивается с повышением концентрации щелочи, то вязкость начинает резко увеличиваться при использовании 34-36% раствора щелочи, а при использовании раствора с начальной концентрацией 44%, вязкость продукта вообще определить не удается, так как в процессе выгрузки из автоклава и резкого снижения температуры, продукт превращается из вязкопластичного, тягучего состояния в твердообразный материал с плотностью до 2000 кг/м³. Последнее свидетельствует о том, что использование растворов NaOH с концентрацией выше 36% позволяет получить растворимый силикат натрия, однако возникающая проблема его выгрузки из реактора-автоклава делает данный способ практически неосуществимым при получении жидкого стекла с необходимой конечной плотностью. Поэтому исходная концентрация NaOH принята равной 34-36%, что позволяет получить продукт с небольшим количеством рыхлого, аморфного осадка, полностью исчезающего при интенсивном механическом перемешивании полученного в автоклаве продукта с горячей водой, добавляемой для достижения конечной плотности жидкого стекла.

Значительное (на 2-4 порядка) повышение плотности и вязкости полученного жидкого стекла при увеличении концентрации щелочного раствора (см. рис.1, 2), можно объяснить тем, что при дальнейшем повышении концентрации в коллоидном растворе жидкого стекла резко увеличивается количество коллоидно-агрегированных частиц и других очень сложных образований, резко повышающих плотность и вязкость раствора. Подобный эффект возникает также при увеличении силикатного модуля.

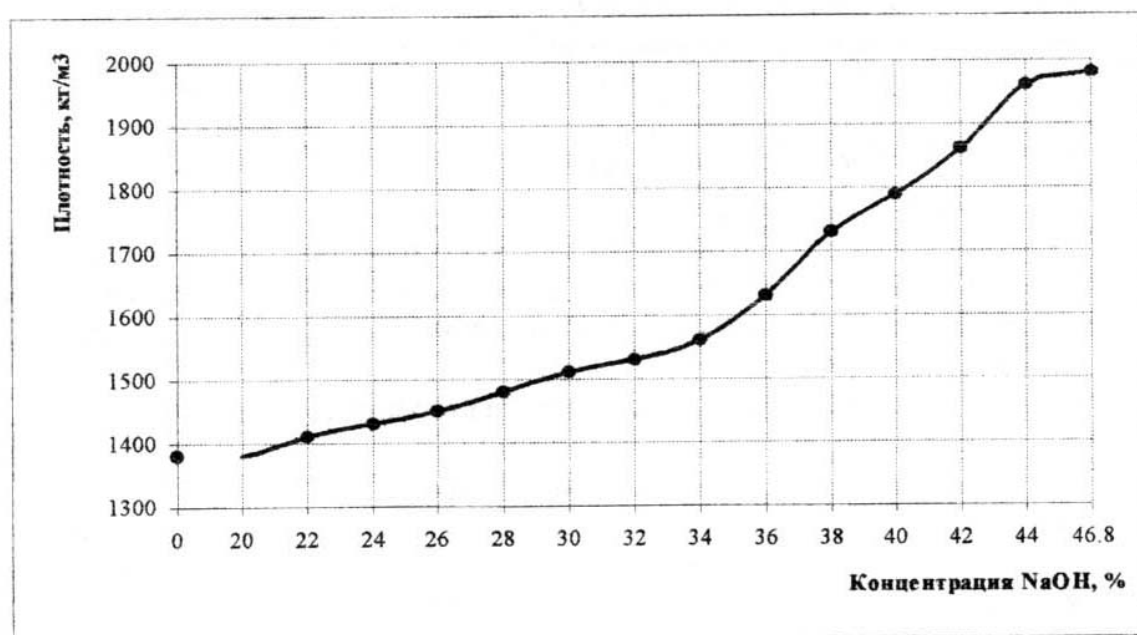


Рис. 1. Зависимость плотности жидкого стекла от концентрации NaOH

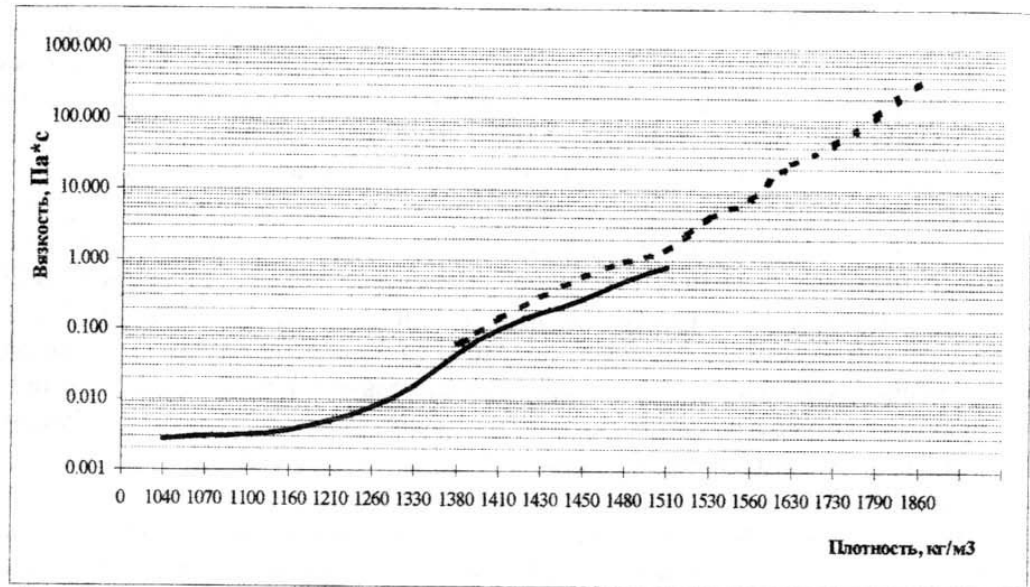


Рис. 2. Зависимость вязкости жидкого стекла с $t = 2.6$ от его плотности (сплошная линия - по данным П.Н. Григорьева, пунктир - результаты экспериментов)

Рассчитанные количества сырьевых материалов для производства жидкого стекла с модулем 2.6-3.0 приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Расход материалов для получения жидкого стекла (на 1 м ³)				
Силикатный модуль t	Количество кварцита, кг	Количество кварцита, м ³ **	Объем NaOH, л*	Объем воды, л
2.6	632	0.383	449	168
2.8	660	0.400	436	164
3.0	690	0.418	423	159

Примечания к таблице 2:

* - справедливо для раствора NaOH с концентрацией 46.8%; в случае использования исходного раствора щелочи другой концентрации соотношение концентрированная щелочь/вода для приготовления рабочего раствора рассчитывается дополнительно;

** - при насыпной плотности размолотого кварцита 1650 кг/м³.

При проведении экспериментов было выяснено, что:

- количество нерастворимого остатка, по которому оценивалась растворимость кварцита колеблется в интервале 14.4-2.5%, снижаясь при уменьшении размера фракции частиц и достигая минимума при использовании фракции частиц < 0.14 мм.

- для кварцевого концентрата, также как и для кварцита наиболее оптимальным является состав смеси кварцит/щелочь в расчете на силикатный модуль 2.6,

при котором наблюдается наименьшее количество нерастворимого остатка. Для кварца это количество составило 2.5-6.2% в зависимости от давления растворения и размера фракции. Концентрат при любом значении силикатного модуля имеет растворимость несколько более высокую, чем кварцит (2-3.8% нерастворимого остатка).

- несмотря на некоторое различие в форме зависимостей, представляющих влияние давления на процесс растворения, для всех смесей, составленных из кварцита наблюдается следующая закономерность - с повышением давления уменьшается количество нерастворимого остатка, достигая минимума (2.5% нерастворимого остатка) при использовании фракции с размером частиц менее 0.14 мм и силикатного модуля = 2.6. Для кварцевого концентрата, эта зависимость имеет тот же характер - с повышением давления уменьшается количество нерастворимого остатка, достигая минимума (2.1%) при составе смеси, соответствующем силикатному модулю = 2.6. Концентрат при любом значении давления имеет растворимость несколько более высокую, чем кварцит.

Нерастворимый осадок, получающийся в результате синтеза жидкого стекла прямым методом представляет собой хлопьевидные рыхлые агломераты гидратированного SiO_2 , в которых равномерно распределена часть примесей, содержащихся в исходном кварците. Особенностью данного осадка можно назвать тот факт, что нерастворимым его можно считать лишь условно, в пределах использованных технологических параметров растворения. Как показала серия опытов, при интенсивном механическом воздействии (растирании на стекле или активном перемешивании) осадок исчезает; а при повышении рабочего давления в автоклаве нерастворимый осадок не только не образуется, но и растворяется, введенный в смесь дополнительно, образуя жидкое стекло с более высоким модулем.

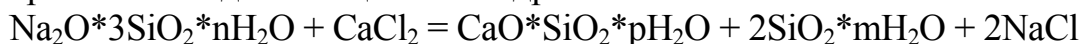
Предложена технологическая схема процесса, описывающая 2 основные стадии - растворение кремнеземсодержащего материала в автоклаве и разбавление полученного продукта до требуемой плотности. Кремнеземсодержащий компонент с удельной поверхностью более $1000 \text{ см}^2/\text{г}$ (размер зерен менее 0.3 мм), смешивается со вторым компонентом - 34-36% (масс.) водным раствором гидроксида натрия и полученная смесь подается в автоклав с мешалкой или вращающийся автоклав, где подвергается гидротермальной обработке при давлениях 0.8-1.2 МПа в течение 30-60 минут. Полученный в результате продукт остаточным давлением вытесняется из автоклава и через штуцер поступает в мешалку с горячей водой ($t=50-90 \text{ }^\circ\text{C}$), где смешивается с ней до получения конечного продукта - жидкого стекла. Соотношение между продуктом, поступающим из автоклава и горячей водой берется с таким расчетом, чтобы плотность конечного продукта была равной $1400-1500 \text{ кг/м}^3$.

В четвертой главе изучены методы получения окрашенных и неокрашенных наполнителей путем их осаждения при взаимодействии жидкого стекла с добавками – осадителями.

Было обнаружено, что фазовый состав полученного продукта осаждения описывается различными авторами как силикаты или гидросиликаты различной степени основности (от 1 до 3). Одной из задач исследования было установление фазового состава продуктов реакции и вида химических реакций, идущих при проведении осаждения.

Для решения этой задачи было сделано допущение, что наполнитель синтезируется из жидкого стекла с силикатным модулем = 3 по одной из 2-х нижеприведенных реакций (в расчете на одно- и двухкальциевый гидросиликат):

в расчете на однокальциевый гидросиликат:



в расчете на двухкальциевый гидросиликат:



Максимальный выход осажденных гидросиликатов (или максимально приближающийся к расчетному по уравнению реакции) наблюдается в случае, когда CaCl_2 вводится в реагирующую смесь с коэффициентом избытка 1.1-1.15 от стехиометрически необходимого в виде раствора 15% концентрации.

Было также получено, что при введении в раствор жидкого стекла количества CaCl_2 в расчете на получение однокальциевого гидросиликата, количество Ca^+ в фильтрате составляет около 1%, при введении же повышенного количества хлорида кальция, в расчете на получение двухкальциевого гидросиликата, количество Ca^+ в фильтрате (оттитрованное трилоном Б по мурексиду) составляло 2.1%. Полученные результаты свидетельствуют о том, что осадок, независимо от количества вводимого CaCl_2 , наряду с гидратированным кремнеземом состоит из одно-кальциевого гидросиликата, а избыточное количество Ca^{2+} остается в фильтрате.

Было также установлено, что зависимость размера агломератов частиц наполнителя от степени разбавления исходного раствора жидкого стекла выглядит следующим образом:

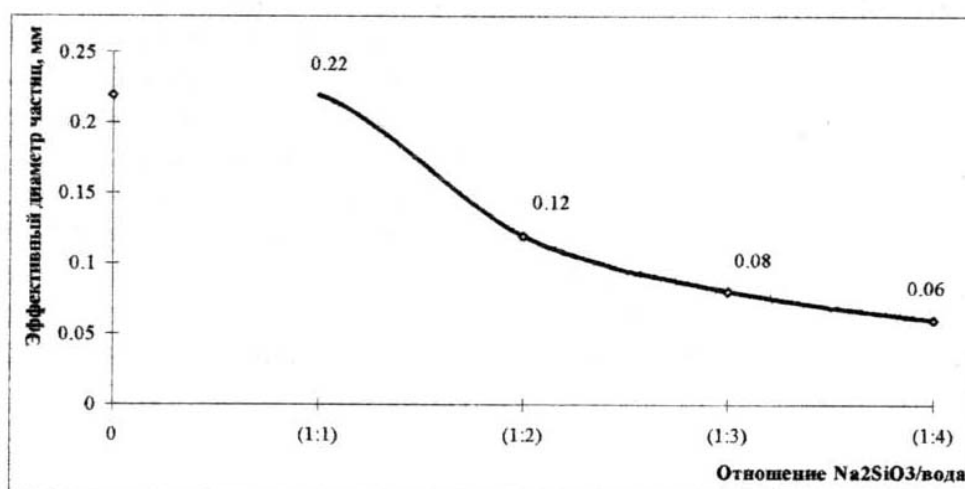


Рис. 3. Зависимость размера частиц наполнителя от степени разбавления раствора жидкого стекла

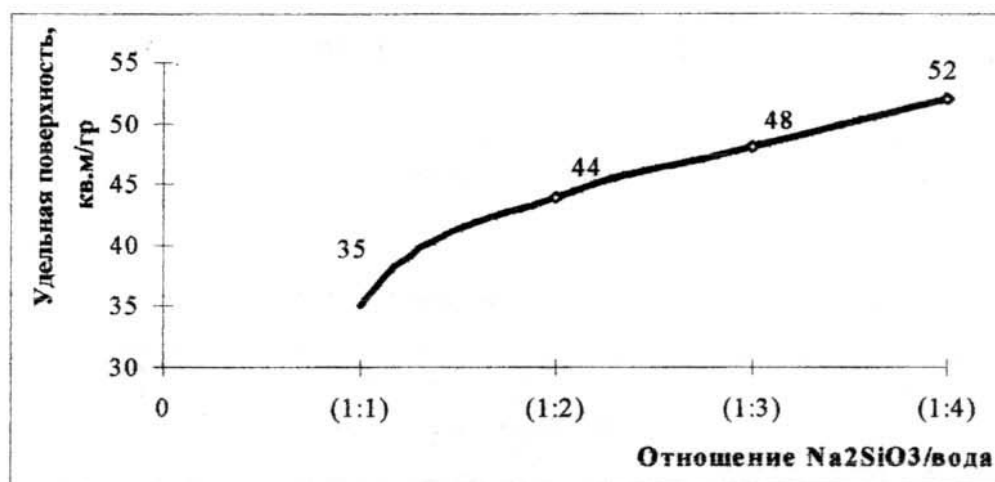


Рис. 4. Зависимость удельной поверхности частиц наполнителя от степени разбавления раствора жидкого стекла

Для получения окрашенных гидросиликатов использовался соответствующий краситель, который вводился в суспензию двумя способами:

1. диспергированием добавки в растворе CaCl_2 с последующим приливанием в раствор жидкого стекла;
2. непосредственно в жидкое стекло перед добавлением раствора хлорида кальция.

Для всех добавок выход продукта больше при использовании 2-го способа введения добавки. Специфика данной реакции осаждения заключается в высокой скорости ее протекания, 95-100%-ный выход осадка достигается в течение первой минуты после ввода осаждающего агента. Механическое перемешивание, сколько бы активным оно ни было, не может успешно диспергировать мгновенно образующуюся во всем объеме жидкой фазы коллоидную структуру гелевидных новообразований и их агрегатов, обволакивающих и поглощающих значительное количество ионов SiO_3^{2-} . При раздельном вводе добавки красителя, на первой стадии происходит частичное осаждение из жидкого стекла силикатов соответствующего металла. Вследствие небольшого количества вводимой добавки, количество полученного продукта на этой стадии невелико (5-10% от общего количества), что позволяет с помощью перемешивания равномерно распределить продукт в объеме и на второй стадии произвести окончательное осаждение с помощью раствора хлорида кальция.

При использовании жидкого стекла с силикатным модулем 3 и плотностью 1500 кг/м^3 из-за высокой плотности раствора было затруднено диспергирование хромофора в смеси, вследствие чего осадок получался неравномерно окрашенным; получаемый продукт очень быстро закристаллизовывался. Поэтому жидкое стекло разбавляли в 2 раза, при этом его плотность снижалась до 1260 кг/м^3 . Использование при разбавлении соотношения раствор силиката натрия/вода большего 1:4, снижает концентрацию ионов SiO_3^{2-} в растворе, и не отражаясь заметно на ходе реакции приводит к увеличению количества фильтрата. Использование степени разбавления от 1:1 до 1:3 при удовлетворительном значении плотности раствора,

обеспечивающей оптимальные условия перемешивания сохраняет необходимую концентрация ионов SiO_3^{2-} в растворе.

Эксперименты показали, что для получения окрашенного осадка CaCl_2 можно заменять окрашивающей добавкой в количестве от 1 до 100% (см. табл.3).

Таблица 3.

Количества материалов для проведения синтеза из 1 м³ жидкого стекла.

Количество добавки, % от CaCl_2	Объем жидкого стекла, м ³ при $\rho=1495 \text{ кг/м}^3$	Объем воды, м ³	Масса CaCl_2 , кг	Масса добавки, г
0	1	1	340	0
1	1	1	340 - m _{доб}	710*M
2	1	1	340 - m _{доб}	142*M
3	1	1	340 - m _{доб}	213*M
5	1	1	340 - m _{доб}	355*M
7	1	1	340 - m _{доб}	497*M

Примечание 1: М - молярная масса добавки, г,
m - количество добавки, кг.

Примечание 2: Для получения более интенсивного окрашивания количество добавки может быть увеличено.

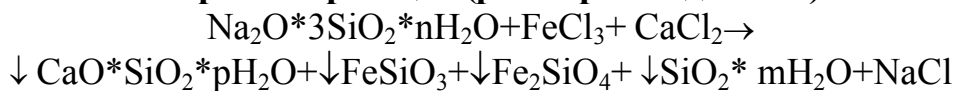
Для всех использованных соединений было справедливым положение о том, что интенсивность окрашивания увеличивается пропорционально увеличению количества вводимой добавки, причем ввод добавки в количестве до 1% от количества CaCl_2 не вызывает интенсивного окрашивания осадка. Верхний предел количества вводимой добавки и, соответственно, количество вводимого хлористого кальция ограничивается лишь соображениями экономической эффективности процесса и при благоприятных условиях, когда стоимость добавки гораздо ниже стоимости CaCl_2 , может достигать 100%. В этом случае фазовый состав продуктов реакции станет иным - вместо гидросиликатов кальция совместно с гидратированным кремнеземом будут осаждены гидросиликаты металла - хромофора, в промежуточных условиях в осадке будут находиться все три вида соединений, а именно гидросиликаты кальция, гидратированный кремнезем и гидросиликаты металла - хромофора.

Две группы реакций, происходящих в системе при взаимодействии жидкого стекла с нерастворимыми и растворимыми осадителями, составленные с использованием результатов рентгенофазового анализа полученных наполнителей схематично выглядят следующим образом:

Первый тип реакции (нерастворимая добавка)



Второй тип реакции (растворимая добавка)



или

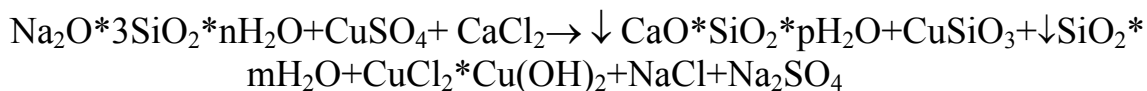


Таблица 4.

Окраска полученных порошков

Добавка	Цвет добавки	Цвет порошка до прокаливания	Цвет при увеличении кол-ва добавки	Цвет порошка после прокаливания
CuSO_4	синий	св.голубой	становится интенсивнее	голубой
$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	зелено-голубой	св.бирюзовый	то же	бирюзовый
Fe_2O_3	бордовый	от оранжево-красной до розовой	то же	становится интенсивнее
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	желто-коричневый	от св.желтого до темно-желтого	то же	не изменился
$\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	зеленый	зеленовато-голубой	то же	светло-зеленый
MnCl_2	бледно-розовый	от св.бежевого до темно - бежевого	то же	серо-сиреневый
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	бледно-розовый	от св.бежевого до темно - бежевого	то же	насыщенно сиреневый
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	розовый	светло-голубой	то же	сиреневый
NiSO_4	светло-зеленый	зелено-голубой	не изменяется	серо-белый

Окрашивание наполнителей (см. табл.4) может происходить по двум механизмам - в случае использования нерастворимого пигмента (например Fe_2O_3) основным процессом, обуславливающих окрашивание продуктов синтеза, является поглощение хромофоров гелем новообразований. Чрезвычайно высокая поверхность гелевидных продуктов реакции и непрерывное диспергирование создают условия для тонкого распространения хромофора в массе новообразования.

При использовании в качестве окрашивающей добавки растворимых солей, в системе наряду с процессом поглощения хромофоров наблюдается образование соответствующих гидросиликатов металлов-хромофоров, проходящее одновременно с проявляющимся на рентгенограммах процессом уменьшения интенсивности дифракционных максимумов, соответствующих волластониту. Это свидетельствует о том, что для данной системы более энергетически выгодно образование гидросиликатов металлов-хромофоров, нежели гидросиликата кальция.

В обоих случаях могут также образовываться твердые растворы гидросиликатов металлов-хромофоров в гидросиликатах кальция с несколько сдвинутыми дифракционными максимумами, совпадающими по расположению с пиками "чистых" силикатов, полученные изоморфным вхождением ионов металлов-хромофоров в скрытокристаллическую структуру гидросиликатов кальция. Возможно также замещение ионов Ca^{2+} в гидросиликатах на катионы металлов-хромофоров, ионные радиусы которых близки к кальцию.

В пятой главе приведены результаты изучения состава и свойств полученных наполнителей, определены возможные пути их использования.

Как известно, одним из косвенных способов идентификации гидросиликатов кальция является рентгенофазовый анализ образцов, прокаленных до температуры 800-900 °С. В данном случае (см. рис. 5) не был достоверно идентифицирован ни один дифракционный максимум, соответствующий двухкальциевому силикату, волластонит же присутствовал во всех образцах, что также подтверждает предположение о том, что при взаимодействии жидкого стекла с хлоридом кальция образуются исключительно одноосновные гидросиликаты.

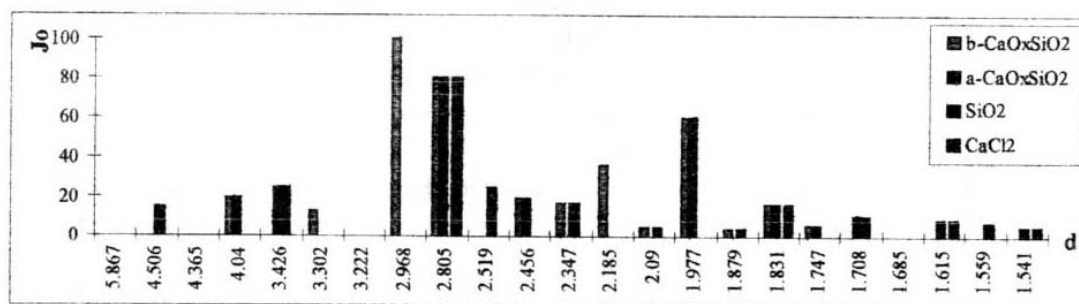


Рис. 5. Рентгенограмма неокрашенного наполнителя, прокаленного до 800 °С.

Результаты рентгенофазового анализа неокрашенного наполнителя могут выступить в качестве модельных, так как независимо от того, вводилась добавка или нет, во всех случаях в анализируемых прокаленных образцах присутствуют следующие соединения: β - и α -волластонит, кварц и следы CaCl_2 , причем с повышением температуры прокаливания от 800 до 1100 °С в образцах наблюдается снижение интенсивности дифракционных максимумов, соответствующих β -форме

волластонита (от 100 до полного отсутствия). Одновременно с этим процессом растет интенсивность пиков, характеризующих α -волластонит (от 0 до 100). Содержание в системе кварца и CaCl_2 при увеличении температуры прокаливания медленно снижается. Это еще раз подтверждает предположение об образовании при синтезе наполнителей гидратированного кремнезема SiO_2aq , а также низкоосновных тоберморитоподобных аморфных гидросиликатов кальция типа CSH(I) , которые при прокаливании до 800°C перекристаллизуются в β -волластонит, переходящий в свою очередь при дальнейшем повышении температуры в α -форму. Одновременное снижение интенсивности пиков кварца и CaCl_2 объясняется их взаимодействием с образованием силикатов.

На ТГ-термограммах (см. рис. 6) можно выделить следующие участки потерь массы: $80^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$ - удаление физически связанной воды; $100^\circ\text{C} - 320^\circ\text{C}$ - удаление части гидратной воды и частично разложение гидросиликатов; $330^\circ\text{C} - 480^\circ\text{C}$ - полное удаление гидратной воды без перестройки кристаллической решетки; выше 480°C - идет разложение гидросиликатов и их перекристаллизация в соответствующие силикаты.

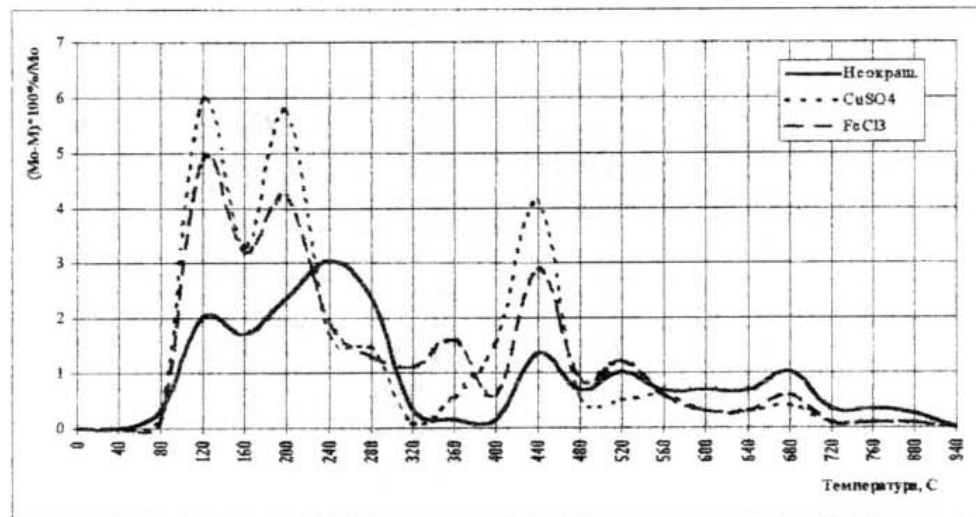


Рис. 6. Термограммы (ТГ) полученных наполнителей (в дифференциальном виде)

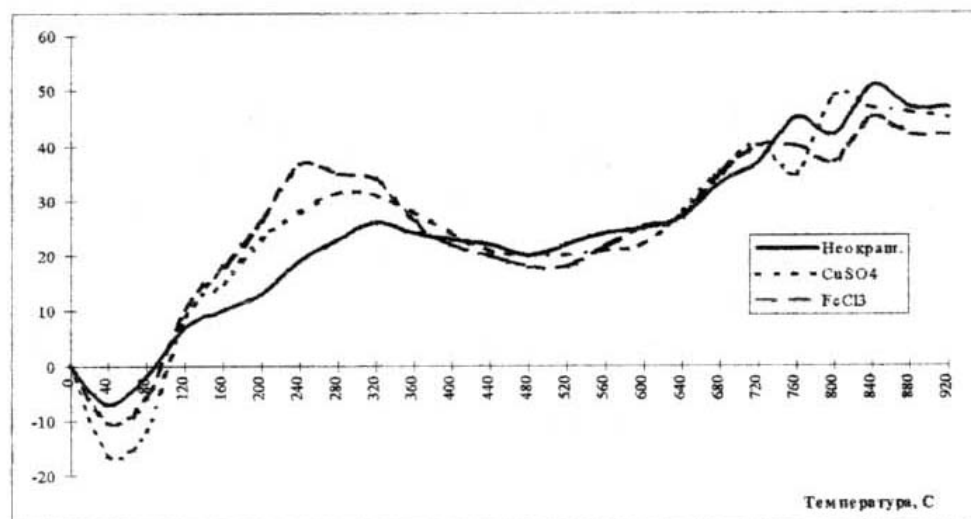


Рис. 7. Термограммы (ДТА) полученных наполнителей

Анализируя полученные ДТА термограммы (рис.7), можно отметить, что на ней относительно слабо выражен эндотермический эффект удаления воды. Возможное объяснение данного факта заключается в том, что в исследуемом материале в температурном интервале потери воды вплоть до 280 °С одновременно протекают также экзотермические процессы кристаллизации коллоидной фазы с явным преобладанием последних. Начиная с 280 °С и до примерно 600 °С процессы кристаллизации перестают доминировать над процессом потери гидратной воды, а при дальнейшем повышении температуры вновь начинают доминировать. Экзотермический эффект при 840-850 °С, имеющийся на всех термограммах, явно свидетельствует о наличии в материале значительного количества тоберморитоподобного гидросиликата типа CSH(V). Эндотермический эффект при 800 °С, по видимому, объясняется частичной декарбонизацией образовавшегося волластонита.

Основные свойства полученных наполнителей приведены ниже.

Таблица 5.

Физико-механические свойства полученных наполнителей

Наполнитель с добавкой	Длина волны, нм	$\rho_{ист}$ непрокал. кг/м ³	$\rho_{ист}$ прокал. кг/м ³	$\rho_{распыл}$ непрокал. кг/м ³	$S_{уд}$ м ² /г	ППП
CuSO ₄	595	1810	2520	275	42	17.1
CuCO ₃ *Cu(OH) ₂	585	1840	2530	270	36	22.3
Fe ₂ O ₃	495	1880	2580	290	33	22.3
FeCl ₃	450	1850	2560	306	35	16.5
Cr(CH ₃ COO) ₃	605	1860	2540	250	41	25.4
MnCl ₂	570	1830	2550	260	40	20.2
Mn(CH ₃ COO) ₂	570	1825	2560	265	38	15.7
Co(NO ₃) ₂	560	1845	2550	245	36	18.1
NiSO ₄	602	1815	2540	256	32	22.4

Согласно проведенным исследованиям на воздухоустойкость некоторых полученных наполнителей (оцениваемую по количеству поглощенного CO₂), все приведенные наполнители показывают гораздо большую стойкость к карбонизации, нежели взятая для сравнения силикатная масса, имеющая к тому же гораздо меньшую удельную поверхность.

Наполнители обладают высокой щелочеустойчивостью и стойкостью в гидротермальных условиях.

Красящая способность полученных наполнителей по шкале, предложенной Холоповой и Бушминой оценивается как средняя и слабая; окраска 3-х из них сохраняется при смешивании с известью в соотношении до 1/50 включительно, у 4-х - в соотношении меньшем 1/20, и лишь у 2-х в соотношении до 1/10.

Образцы, изготовленные из силикатной массы с как с введением наполнителя, так и без него показали прочность на сжатие в пределах 13-16 МПа и водопоглощение 9-13%, что соответствует ГОСТам на строительные материалы. При сравнении данных показателей контрольных образцов с образцами из масс с полученными наполнителями можно сделать вывод о том, что введение в силикатную массу окрашенных наполнителей не изменяет величину предела прочности на сжатие и водопоглощения образцов.

Анализ литературных данных и результаты собственных исследований позволили наметить основные пути использования полученных декоративных наполнителей, представленные в виде схемы на рис.8.



Рис. 8. Некоторые направления использования полученных наполнителей

Основные выводы по работе

1. Оптимальными технологическими параметрами при синтезе жидкого стекла прямым растворением кремнеземсодержащих материалов в щелочном растворе являются давление в автоклаве-реакторе 1-1.2 МПа и выдержка при этом давлении до 60 мин. Данные параметры существенно выгоднее широко рекламируемой технологии АО "Спектр" (давление 2.0-3.0 МПа, время реакции 2-5 часов, общая продолжительность цикла - 8 часов).

2. Установлено, что к уменьшению количества нерастворимого осадка в прореагировавшей смеси, а следовательно, улучшению растворения SiO_2 в растворе щелочи, приводят:

- уменьшение размера фракции кварцита,

- увеличение концентрации щелочи в растворе,
- повышение давления в автоклаве,
- увеличение продолжительности реакции,
- снижение исходного силикатного модуля смеси.

3. Предложена технологическая схема процесса, описывающая растворение кремнеземсодержащего материала в щелочном растворе 34-36% (масс.) при повышенном давлении в автоклаве с последующим разбавлением полученного продукта до требуемой плотности.

4. Установлено, что энергия активации процесса растворения растет с увеличением силикатного модуля смеси и размером частиц.

5. Показано, что максимальный выход осажденных гидросиликатов наблюдается в случае, когда CaCl_2 с коэффициентом избытка 1.1 -1.15 в расчете на получение однокальциевых гидросиликатов вводится в реагирующую смесь в виде раствора 15% концентрации. Удельная поверхность получаемого продукта составляет 35-52 м²/г.

6. Обнаружено, что путем введения в реагирующую смесь незначительного количества (1-7% от массы CaCl_2) соединений металлов - хромофоров можно получать объемно окрашенные порошки. Интенсивность окраски в большинстве случаев зависит от количества вводимой добавки.

7. Оптимальным способом ввода окрашивающей добавки в смесь является способ, по которому окрашивающая добавка вводится в раствор жидкого стекла непосредственно перед проведением осаждения гидросиликатов раствором CaCl_2 .

8. Установлены два типа реакций, происходящих при осаждении - в случае использования для окрашивания нерастворимых пигментов, качественный состав продуктов реакции осаждения представляет собой смесь гидросиликатов кальция, гидратированного кремнезема и соответствующего соединения-хромофора. При использовании в качестве окрашивающей добавки растворимых солей, в системе наряду с процессом поглощения хромофоров наблюдается образование соответствующих гидросиликатов металлов-хромофоров, проходящее одновременно с проявляющимся на рентгенограммах процессом уменьшения интенсивности дифракционных максимумов, соответствующих волластониту. Это свидетельствует о том, что для данной системы энергетически более выгодно образование гидросиликатов металлов-хромофоров, чем гидросиликатов кальция.

9. Найдено, что полученные окрашенные наполнители обладают средней окрашивающей способностью, они устойчивы к действию щелочей и к воздействию гидротермальных условий, являются термо- и светостойкими. Введение окрашенных наполнителей в силикатную массу (например - в известково-песчаную смесь) не изменяет величину предела прочности на сжатие и водопоглощения образцов.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

1. Лотов В.А., Белихмаер Я.А., Игнатов В.П., Пасечников Ю.В. Использование метода АВГ для изучения продуктов гидратации вяжущих материалов. / VIII Всесоюзное научно-техническое совещание по химии и технологии цемента. М: НИИ Цемент, 1991.

2. Заявка №98104373. Лотов В.А., Косинцев В.И., Верещагин В.И., Пасечников Ю.В. "Способ получения высокодисперсных, объемно окрашенных порошков". Приоритет от 17.02.98 г.

3. Лотов В.А., Пасечников Ю.В. Сравнительная оценка кремнеземсодержащего сырья при производстве жидкого стекла прямым синтезом. / Всероссийская конференция "Актуальные проблемы строительного материаловедения". 21-23 апреля 1998 г. Томск: ТГАСУ, 1998.

4. Лотов В.А., Пасечников Ю.В. Получение окрашенных гидросиликатных наполнителей. / Всероссийская конференция "Актуальные проблемы строительного материаловедения". 21-23 апреля 1998 г. Томск: ТГАСУ, 1998.

5. Пасечников Ю.В. Утилизация отходов кварцитов Антоновского рудоправления в производстве жидкого стекла одностадийным методом. / Международная научная конференция аспирантов и молодых ученых имени академика М.А.Усова "Проблемы геологии и освоения недр". Томск, ТПУ, 1998г.

6. Заявка №98104515 Лотов В.А., Косинцев В.И., Верещагин В.И., Пасечников Ю.В. "Способ получения жидкого стекла гидротермальным методом". Приоритет от 17.02.98г.