

И.М. Терещенко, доц., канд. техн. наук
А.П. Кравчук, ст. преп., канд. техн. наук
Б.П. Жих, асп.
zhih@belstu.by(БГТУ, г. Минск)

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА ВСПЕНЕННОГО ГРАНУЛИРОВАННОГО СИЛИКАТА НА ОСНОВЕ КРЕМНЕГЕЛЯ

В последнее время расширяется производство неорганических пеноматериалов, сочетающих низкую теплопроводность с негорючестью и долговечностью. Среди последних весьма перспективными представляются материалы, получаемые путем термического (горячего) вспенивания твердых гидрогелей синтезированных силикатов щелочных металлов. Традиционно получаемые материалы имеют низкие значения насыпной плотности ($\rho_n=90-150 \text{ кг/м}^3$) однако, как правило, не обладают устойчивостью к воде, особенно горячей. В качестве примера можно привести пеносиликаты на основе жидкого стекла, низкая водостойкость которых связана с растворимостью низкомолекулярных силикатов ($M < 4$) в воде.

В настоящей работе приводятся сведения о разработке технологического процесса получения водостойких гранулированных пеноматериалов на основе полисиликатов щелочных металлов с кремнеземистым модулем $M = 4,2-5,3$. В основу технологического процесса положен гидротермальный синтез щелочных полисиликатов на основе аморфного кремнеземистого сырья, протекающий по обобщенной реакции:



Особенностью синтеза в данном случае, является низкое водосодержание реакционных смесей. Как известно [1], синтез низкомолекулярных силикатов осуществляется при достаточно высокой влажности исходных смесей (соотношение т/ж = 1: (2,5–5)). При получении вспениваемых полисиликатов такая влажность реакционной смеси неприемлема, поскольку продукты синтеза имеют рыхлую, непрочную структуру. Гранулированные материалы на их основе характеризуются неоднородной структурой (крупные полости) и низкой механической прочностью. Поэтому синтез следует осуществлять при минимальной влажности суспензии, достаточной лишь для поддержания их однородности в ходе синтеза и обеспечения разгрузки реактора после завершения синтеза. В ходе экспериментов установлено, что оптимальная влажность реакционной смеси составляет 51–52 %. Второй особенностью является использование в качестве аморфного кремнеземистого сырья – кремнегеля, являющегося побочным продуктом производства фтористого алюминия в условиях ОАО «Гомельский химический завод», практически не ис-

пользуемого и загрязняющего окружающую среду. Продукт представляет собой дисперсную систему, включающую до 58–62 % воды.

Для введения кремнегеля в технологический цикл пришлось решать две проблемы: а) повышение его реакционной способности, поскольку для полного завершения реакции (1) требовалось около 2–2,5 часов; б) каким образом использовать в технологическом процессе воду, связанную в кремнегеле.

Экспериментально было доказано, что обе задачи решаются в ходе механического активирования исходного кременегеля в шаровой мельнице. Известно, что сущность механоактивации материалов состоит в уменьшении размера их частиц, получения свежееобразованных поверхностей, их гидратации. В итоге возрастает скорость протекания химических реакций участием активированных веществ, а, значит, сокращается продолжительность технологического цикла. Важно, что в ходе механоактивации происходит полное освобождение твердой части кремнегеля от воды с переходом ее в свободную. Этот процесс является необратимым, а полученная суспензия характеризуется достаточной текучестью (20–22 с по вискозиметру Энглера), что важно для ее транспортировки. Кроме того ее можно длительное время хранить в бассейне при слабом перемешивании без риска расслоения и схватывания. Таким образом, отпала необходимость введения воды в технологический процесс, и, наоборот, выявилась необходимость снижения влажности суспензии активированного кремнегеля с 58–62 % на 7–8 % в силу причин, описанных выше. Это удалось сделать за счет введения твердого NaOH в реактор с суспензией активированного SiO₂, что позволило снизить влажность смеси до требуемого значения без дополнительных затрат. При меньшей влажности реакционной смеси происходит быстрое схватывание суспензии, что имеет следствием присутствие несвязанной щелочи в материале и низкое качество вспененного продукта.

Что касается непосредственно синтеза полисиликатов на основе кремнегеля, то основной его проблемой являлось необходимость разделения во времени двух стадий процесса: а) растворения щелочи в суспензии и протекания реакции (1); б) схватывания смеси в ходе развития реакции гидратации и поликонденсации. Наложение второй стадии на первую приводит к преждевременному твердению смесей. В итоге незавершенность обеих стадий синтеза не позволяет получить вспененный продукт с насыпной плотностью менее 300 кг/м³. В связи с этими обстоятельствами проведен большой объем экспериментов по определению условий синтеза, позволяющих полностью завершить первую стадию синтеза.

Искомый результат был получен при следующих параметрах процесса. На первой стадии температура смеси не должна превышать 35 °С;

необходимо интенсивное (не менее 30 об/мин) и непрерывное перемешивание суспензии. При этом высокая подвижность смеси сохраняется в течении 35–40 мин с момента начала синтеза, что более чем достаточно для завершения первой стадии, поскольку уже через 25–30 мин синтеза наличие свободной NaOH не фиксируется.

На второй стадии формируются каркасные структуры полисиликатов, степень развитости которых во многом определяет прочность вспененных гранул. Оптимальные условия синтеза на этой стадии: нагрев смеси до 75–80 °С и периодическое слабое перемешивание необходимое лишь для выравнивания температуры по объему суспензии.

Продолжительность второй стадии ограничивается потерей подвижности смеси, которая постепенно переходит в пластичное состояние, а затем твердеет. При появлении признаков твердения масса выгружается из реактора, однако, завершение процессов, начатых в реакторе осуществляется в ходе последующей производственной операции – старения гидросиликатов в ходе которой заканчиваются процессы полимеризации, формирования кремнеземистого каркаса и удаляется механически связанная влага. Следует отметить, что степень завершенности процессов на данной стадии оказывает решающее влияние на механическую прочность конечного продукта.

Полученный после старения продукт подвергается грануляции и классификации по размеру гранул.

Вспенивание получаемых сырцовых гранул осуществляется парами воды, выделяющимися в ходе их термической обработки, поэтому влагосодержание гранул материала также должно быть оптимизировано. При низком влагосодержании степень вспенивания невелика, что соответствует повышенной плотности 300–350 кг/м³ вспененного продукта. При избыточном же содержании влаги снижается механическая прочность гранул, имеет место неоднородность их структуры за счет крупных пор и даже полостей. При оптимальном влагосодержании обеспечивается равномерная мелкопористая структура пеносиликата.

Способность соединений типа $R_2O \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$ образовывать после нагревания твердый вспененный продукт достаточно известна [2]. Необходимым условием для этого является перевод материала в пиропластическое состояние, причем температура термообработки должна превышать температуру размягчения материала.

На рис 1 приведена термограмма для сырцовых гранул, полученных после стадии гранулирования. Как следует из данных ДТА, в области температуры 80–100 °С удаляется слабо связанная вода.

В области 190–270 °С наблюдается второй эндоэффект, сопровождаемый значительными потерями массы, что связана с удалением структурной воды. Пиропластическое состояние материала (способ-

ность вспениваться) появляется, начиная с температуры 240 °С и более. Исходя из экспериментальных данных, в данном случае предпочтителен двухступенчатый режим вспенивания, причем на первой стадии (80–90 °С) удаляется адсорбированная влага и масса подсушивается, а на второй стадии (250 °С и более) происходит вспенивание материала с фиксацией высокотемпературной структуры безводного пеносиликата в ходе охлаждения.

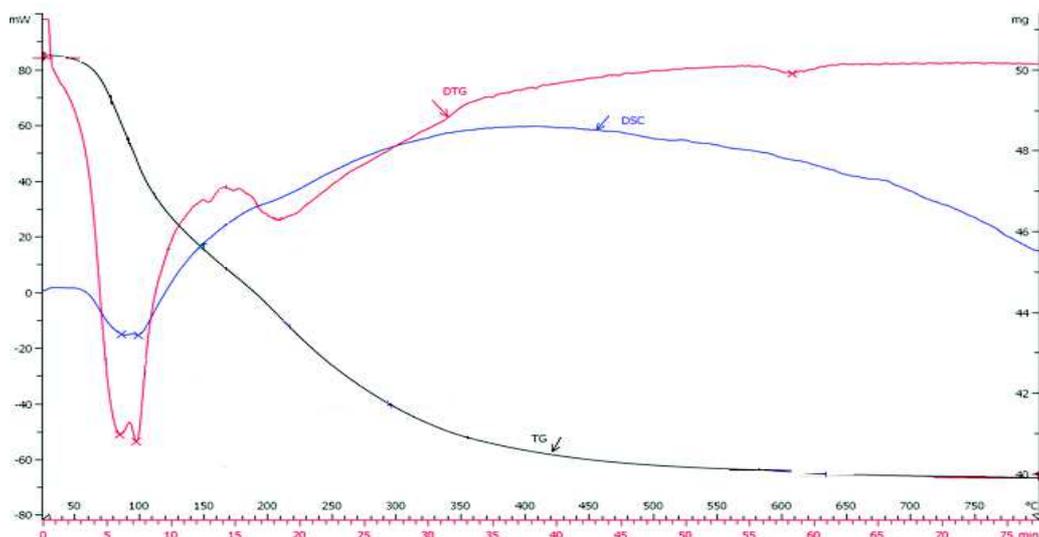


Рисунок 1 – Результаты ДСК сырцовых гранул

Подводя итог, следует отметить, что в лабораторных условиях разработана одностадийная технология получения гранулированных пеносиликатов с насыпной плотностью 130–220 кг/м³, прочностью на раздавливание – 0,6–1,0 МПа (в зависимости от размера фракции), устойчивых к действию горячей воды.

Достоинством создаваемого технологического процесса является возможность получения узкофракционированного продукта, а также фракций < 4 мм, например, фракции 0,5–2 мм. Отсюда вытекает перспективность применения подобного материала для тонкозернистых строительных смесей и растворов, теплых штукатурок помимо традиционных сфер применения легких материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1 Корнеев В.И., Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло. Санкт-Петербург:Стройиздат, СПб., 1996. – 216 с.

2 Малявский, Н.И. Щелочносиликатные утеплители. Свойства и химические основы производства / Н.И. Малявский // Журнал Рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева. – 2003.