

Федеральное агентство по образованию

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет)

Кафедра химической технологии строительных и специальных
вяжущих веществ

А.С. Брыков

СИЛИКАТНЫЕ РАСТВОРЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Учебное пособие

Санкт-Петербург
2009

УДК 546.284

Брыков, А.С. **Силикатные растворы и их применение** [Текст]: учебное пособие / А.С.Брыков. – СПб.:СПбГТИ(ТУ), 2009. – 54 с.

Рассмотрены физико-химические аспекты получения и строения силикатных и кремнеземсодержащих растворов – жидких стекол, коллоидных растворов кремнезема, полисиликатов щелочных металлов. Изложены современные представления об их полимерном составе и об их значении в технологии вяжущих материалов и других прикладных областях.

Учебное пособие предназначено для студентов пятого курса, бакалавров и магистров, обучающихся по специальности «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов».

Ил. 26, библиогр. 8 назв.

Рецензенты:

- 1 Институт «Гипроцемент». Л.Г.Судакас, д-р техн.наук, гл.научн.сотр.
- 2 Н.Ф. Федоров, д-р хим.наук, проф. зав. кафедрой химии и технологии материалов и изделий сорбционной техники СПбГТИ(ТУ)

Утверждено на заседании учебно-методической комиссии факультета технологии неорганических веществ и материалов 20.05.2008.

Рекомендовано к изданию РИСо СПбГТИ(ТУ)

Введение

Кремний в своих соединениях с кислородом имеет координацию 4; соответственно, основным структурным мотивом этих соединений является кремнекислородный тетраэдр SiO_4 .

Кислородные соединения кремния – кремнезем и силикаты – склонны к образованию полимерных (точнее, гетерополимерных) структур, в которых кислород одновременно принадлежит двум атомам кремния. В этих структурах тетраэдры SiO_4 оказываются связанными между собой общими вершинами. В природе наряду с островными силикатами (в которых тетраэдры SiO_4 не имеют общих вершин) известны силикаты, обладающие димерным строением, цепочечные, ленточные, слоистые и каркасные силикаты и алюмосиликаты. Соединения подобного типа в кристаллохимии относят к мезодесмическим структурам. Их способность образовывать гетероцепные полимеры обусловлена особенностями строения составляющих их атомов. Этими же свойствами обладают кислородные соединения бора, германия и некоторых других элементов.

В водных средах кремнезем, в зависимости от величины рН, также существует в различных полимерных состояниях. Если высокополимерные формы SiO_2 – кремнегели, коллоидные частицы – формируются в кислых и слабощелочных средах, то в щелочных растворах, при высоких концентрациях катионов щелочных металлов или сильных органических оснований, кремнезем представлен анионами кремниевых кислот невысокой степени полимерности – мономерами и олигомерами.

Щелочные силикатные растворы производятся промышленностью и являются сырьем для получения различных форм кремнезема и его соединений, используемых в производстве адсорбентов и катализаторов, в качестве наполнителей лекарственных препаратов, пищевых продуктов, резины и пластмасс, и т.д. Среди других областей применения щелочных силикатов важнейшими являются производство моющих средств, нефте- и газодобыча, целлюлозно-бумажная промышленность, водоподготовка, производство вяжущих веществ и строительных материалов и многие другие.

В последние десятилетия научные представления о водных силикатных системах, а вместе с тем и знания прикладного характера, значительно усовершенствовались. Главное достижение в этой области состоит в возможности, благодаря современным методам исследования, определять на качественном и количественном уровне анионный состав силикатных растворов. В ряде практических приложений знание полимерного состава раствора позволяет прогнозировать структуру и свойства получаемых из него продуктов или получать продукты с заранее заданными свойствами.

Цель настоящего учебного пособия – познакомить читателя с современными представлениями о свойствах и полимерном строении силикатных и кремнеземсодержащих растворов, а также с разнообразными областями их применения.

1 СИЛИКАТНЫЕ И КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИЕ РАСТВОРЫ, ВЫПУСКАЕМЫЕ ПРОМЫШЛЕННОСТЬЮ

Под истинными силикатными растворами мы будем подразумевать такие водные гомогенные системы, в которых кремнезем представлен анионами монокремниевой (H_4SiO_4) и различных поликремниевых кислот с относительно невысокой степенью полимерности (содержащих примерно до 5-10 атомов кремния), при которой кремнеземная составляющая в них не представляет еще самостоятельную фазу.

Под понятием «кремнеземсодержащие растворы» следует иметь в виду седиментационно- и агрегативно-устойчивые дисперсии частиц кремнезема коллоидных размеров (от 1-5 до 50-100 нм). Вообще говоря, в растворах могут одновременно присутствовать как анионы кремниевых кислот, так и коллоидные частицы SiO_2 , а также другие полимерные образования, отличные от плотных и компактных коллоидных частиц. Это свидетельствует о некоторой условности используемых здесь понятий.

Все силикаты природного происхождения являются малорастворимыми соединениями, и поэтому в природных водах силикатные ионы присутствуют в незначительных концентрациях. Тем не менее, при участии растворенного в воде кремнезема происходят важные геологические процессы, например, цементация рыхлых осадочных горных пород с образованием очень прочных образований – кварцитов и песчаников. Основная же часть кремнезема переносится водной средой в виде частиц коллоидных размеров, образовавшихся в результате выветривания различных горных пород.

Способностью растворяться в воде с образованием истинных концентрированных растворов обладают только силикаты щелочных металлов и некоторых сильных органических оснований в определенных пределах химического состава. Ассортимент выпускаемых промышленностью силикатов щелочных металлов очень широкий: это гранулированные или молотые растворимые стекла, высокощелочные гидратированные (или безводные) орто- и метасиликаты, водные растворы силикатов натрия и калия (жидкие стекла и полисиликатные растворы), водорастворимые порошкообразные гидратированные силикаты (гидросиликаты натрия и калия).

Для того, чтобы обозначить состав силикатного раствора (состав растворенного вещества) или состав растворимого стекла, используют обозначения в виде соответствующих оксидов, общепринятые в химии силикатов, например, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ (в общем случае – $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, где $\text{M}=\text{Na}$, K , Li). Величина n , выражающая молярное отношение SiO_2 к оксиду щелочного металла, называется силикатным модулем (величина, обратная силикатному модулю, называется основностью). Общее содержание растворенного вещества выражается в массовых долях (или процентах).

Отечественная техническая номенклатура в значительной степени условно классифицирует водные силикатные и кремнеземсодержащие растворы в зависимости от силикатного модуля.

Наиболее широкое распространение в промышленности имеют жидкие стекла - растворы силикатов натрия и калия, силикатный модуль которых находится в пределах 2.5-4 при плотности растворов от 1,3 до 1,45 г/см³. Они представляют собой преимущественно истинные растворы щелочных солей низкополимерных поликремниевых кислот. Особенности полимерного состава анионной части этих растворов определяют их реологические параметры, влияют на структуру получаемых из них материалов.

Натриевые и калиевые жидкие стекла производятся автоклавным растворением безводного стекловидного щелочного силиката - силикат-глыбы, получаемой сплавлением кремнезема с карбонатом или сульфатом натрия. Многие потребители жидкого стекла в целях экономии при транспортировке покупают силикат-глыбу и затем готовят растворы самостоятельно, используя автоклавную технику.

Промышленностью производятся также водные силикат- и кремнеземсодержащие щелочные системы с более высоким соотношением SiO₂ к щелочному оксиду – растворы полисиликатов щелочных металлов и коллоидные растворы (золи) кремнезема.

Золи кремнезема представляют собой дисперсии частиц SiO₂ в воде, стабилизированные небольшими добавками щелочей (рисунок 1). Отрицательный заряд, создаваемый на поверхности частиц вследствие сорбции гидроксильных групп, не позволяет частицам сблизиться на расстояния, достаточные для коагуляции.

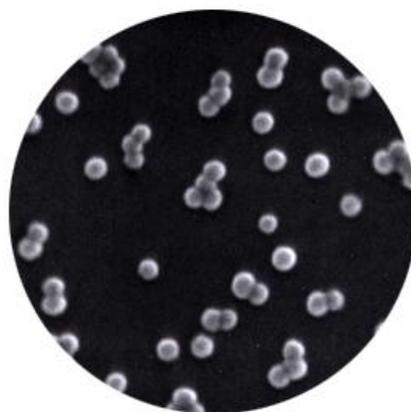


Рисунок 1 – Электронно-микроскопический снимок золевых частиц кремнезема

Важнейшими характеристиками зелей являются содержание SiO₂ и размер коллоидных частиц (удельная поверхность). Промышленно выпускаемые золи имеют размер частиц от 5-7 до 30-50 нм; содержание в них SiO₂ находится в пределах 15-50 масс%.

Исходным веществом для синтеза золей является жидкое стекло. Получение золей кремнезема заключается в формировании зародышей золевых частиц подкислением разбавленных растворов силиката и выращивании их по специальной технологии до частиц коллоидных размеров при рН 8-10. Значение силикатного модуля для золей составляет десятки и сотни единиц.

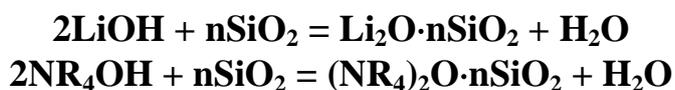
Полисиликатные растворы являются переходными от истинных растворов к коллоидным. Для них значения силикатного модуля находятся в условных пределах от 4 до 30. В этих растворах кремнезем представлен в разнообразных формах - от ионов низкополимерных поликремниевых кислот до коллоидных частиц SiO_2 .

Получение полисиликатных растворов заключается в смешивании стабилизированных растворов коллоидного кремнезема с гидроксидами щелочных металлов или водными растворами щелочных силикатов. Образование полисиликата из кремнезоля происходит в результате растворения коллоидных частиц SiO_2 ; при этом скорость растворения зависит от рН и температуры коллоидной системы, размера и природы золевых частиц. Соответственно, изменения в полимерном составе таких растворов могут происходить в течение более или менее длительного времени после их приготовления и сопровождаются изменением во времени их реологических свойств. В наибольшей степени это характерно для концентрированных растворов полисиликатов натрия и калия, которые демонстрируют нестабильность реологических свойств при хранении: после приготовления такие растворы довольно быстро теряют подвижность и превращаются в гели.

Гораздо большей стабильностью в широком диапазоне значений силикатного модуля обладают водные растворы силикатов лития и силикатов четвертичного аммония (СЧА).

По аналогии с другими силикатами, СЧА представляют формулой $n\text{SiO}_2 \cdot (\text{NR}_4)_2\text{O}$, где R может быть радикалом алифатического или ароматического ряда, например, CH_3 , C_2H_5 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ и т.д. В принципе радикал может быть любой природы, что обуславливает многообразие этих систем.

Растворение активного кремнезема (в виде аэросила, коллоидного SiO_2 или других форм) в водных растворах LiOH или оснований четвертичного аммония NR_4OH является единственным промышленным способом получения силикатных растворов с этими катионами:



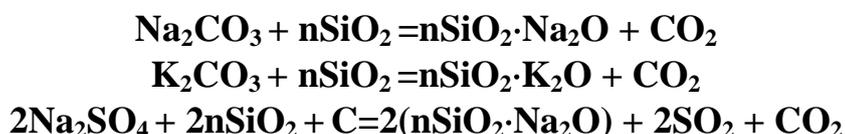
Приготовленные растворы могут храниться месяцами и даже годами без заметных признаков изменения вязкости.

2 РАСТВОРИМОЕ СТЕКЛО

Границы стеклообразования в двухкомпонентной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ находятся в пределах от 0 до 52 мол% Na_2O . Иначе говоря, натриево-силикатные расплавы с силикатным модулем выше 0.9 при охлаждении легко образуют стеклообразные продукты. В системе $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ область стеклования расплавов соответствует содержанию K_2O 0-54мол%.

Стеклообразные силикаты натрия и калия с мольным отношением SiO_2 к M_2O ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) не выше 4 обладают способностью растворяться в воде и в технических приложениях известны как *растворимые стекла*. Растворимое натриевое стекло используют в качестве сырья для получения большинства синтетических кремнеземсодержащих продуктов и силикатов. Общая схема промышленной переработки растворимого силиката натрия представлена на рисунке 2.

Растворимые стекла являются продуктами сплавления щелочесодержащего компонента (карбоната или сульфата натрия, карбоната калия) с кварцевым песком в соответствии со стехиометрией:



В зависимости от химической природы сырья растворимое стекло может быть натриевым, калиевым или натриево-калиевым, содовым, сульфатным или содово-сульфатным.

При сульфатном способе сплавление ведут в присутствии восстановителя – кокса.

Процесс стекловарения производят в промышленных ваннных печах на стекольных заводах. Требуемое значение силикатного модуля n определяет соотношение компонентов шихты. Для промышленных растворимых стекол значения n находятся в диапазоне от 2 до 3.5-4; щелочесиликатные стекла с модулем выше 4 либо трудно растворимы в воде, либо не образуют с водой устойчивых гомогенных систем.

В технических приложениях к растворимым стеклам обычно не относят безводные системы и кристаллогидраты с модулем ниже 1.5-2 (высокощелочные системы). В вязущих композициях силикаты натрия и калия с модулем ниже 2 практически не используются из-за высокой щелочности. Более того, низкомолекулярные расплавы разрушают огнеупорную футеровку стекловаренной печи.

Образование стекла – процесс многостадийный, включающий в себя полиморфные и фазовые превращения компонентов, твердофазное образование высокоосновных силикатов (в случае натриевой системы – метасиликата $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ и дисиликата $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$), появление эвтектических расплавов (в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ эвтектика, имеющая наинизшую

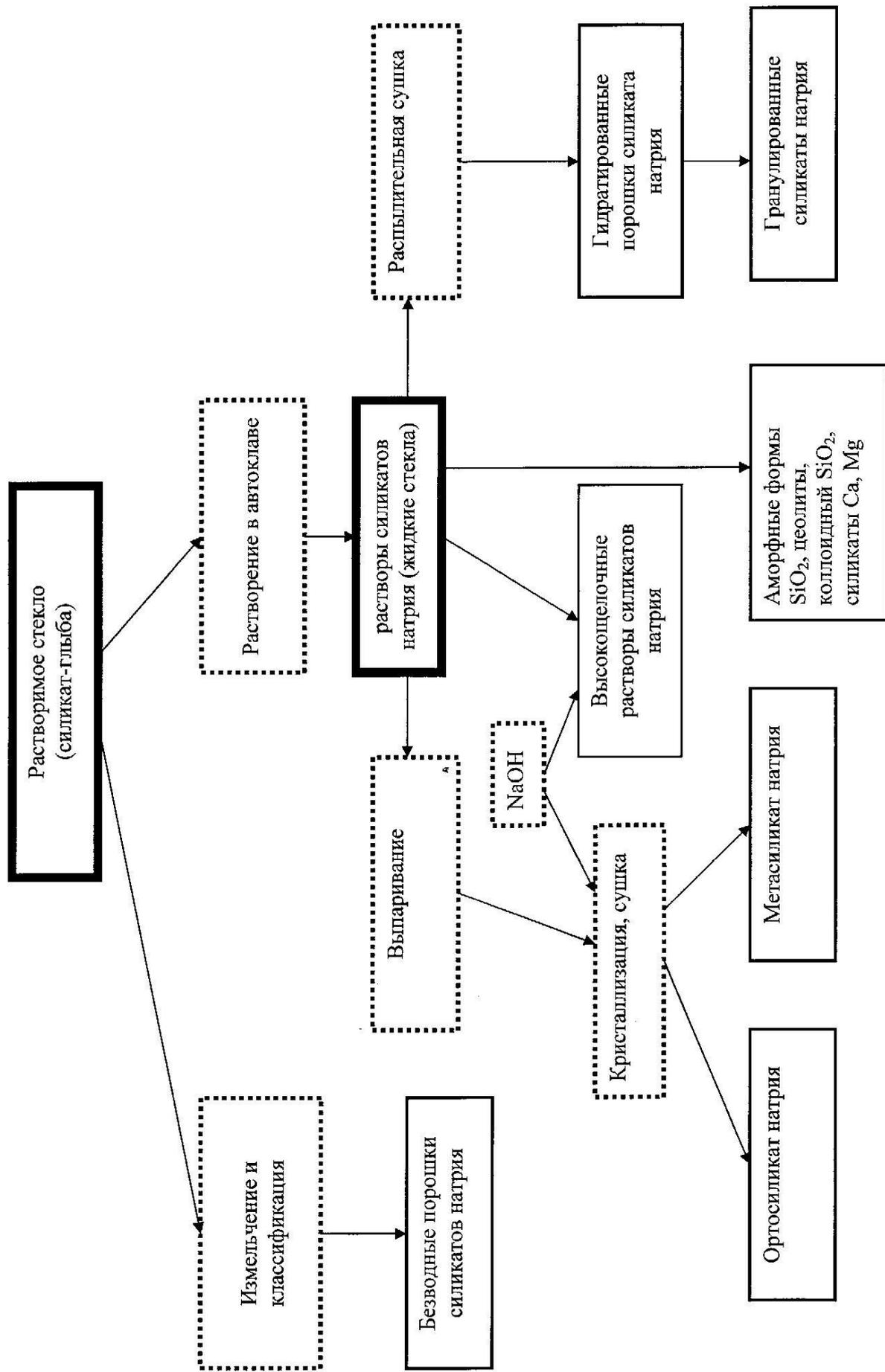
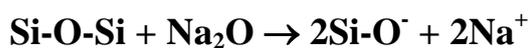


Рисунок 2 - Пути промышленной переработки растворимого силиката натрия

температуру плавления, образуется соединениями $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ и SiO_2), растворение избыточного кремнезема в щелочесиликатном расплаве с образованием гомогенной жидкой стекломассы. Процесс стекловарения заканчивают при 1300-1400 °С.

Охлаждение и грануляцию расплава осуществляют в грануляторе, разбивая стекломассу струей холодной воды или выливая ее в воду. Образующие при этом прозрачные бесформенные куски растворимого стекла размерами до нескольких сантиметров называют *силикат-глыбой*.

В физико-химическом смысле образование щелочесиликатного стекла связано с разупорядочиванием и частичным разрушением трехмерной кристаллической решетки кварца, т.е. разрывом некоторого количества *силоксановых* связей Si-O-Si по механизму (здесь и всюду ниже подразумевается, что кремний четырехвалентен, однако в целях упрощения не везде обозначены все четыре его связи):



Чтобы полностью раздробить трехмерную полимерную структуру кварца на отдельные тетраэдры, т.е. превратить каркас SiO_2 в островной ортосиликат натрия, необходимо на 1 моль SiO_2 взять не менее двух молей Na_2O (Na_2CO_3):



Молярное отношение 1:1 соответствует метасиликату натрия $\text{Na}_2[\text{SiO}_3]$, в котором кремнекислородные тетраэдры уже связаны в цепочки. При более высоких значениях отношения SiO_2 к Na_2O полимерное состояние SiO_2 в расплавах становится еще более сложным, и расплавы кристаллизуются все труднее. Образующее при охлаждении натриево-силикатное стекло имеет остов из хаотично ориентированных высокополимерных кремнекислородных анионов, в котором статистически расположены катионы натрия (рисунок 3). Сосредоточенные преимущественно в местах разрыва связей Si-O-Si, катионы обеспечивают электростатическое взаимодействие между полимерными фрагментами. Число разорванных силоксановых связей должно соответствовать половине всего количества атомов щелочного металла.

От обычного строительного стекла растворимое стекло отличается более простым химическим составом (многозарядные катионы Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и другие могут присутствовать только в виде примесей, составляющих доли процента), а также более высоким содержанием щелочного оксида и соответственно большей раздробленностью силикатного каркаса. Собственно, данный химический состав обуславливает способность такого стекла растворяться в воде.

Содержание SiO_2 в натриевом растворимом стекле обычно находится в пределах 70-76 мас%, Na_2O – 22-28 мас%. Для калиевого стекла содержание SiO_2 и K_2O соответственно составляет 65-69 и 31-35 мас%.

В зависимости от вида сырья и содержащихся в нем примесей силикат-глыба может иметь различные цветовые оттенки: зеленоватый, желтоватый или голубоватый (содовое стекло), темно-зеленый или коричневатый (сульфатная глыба).

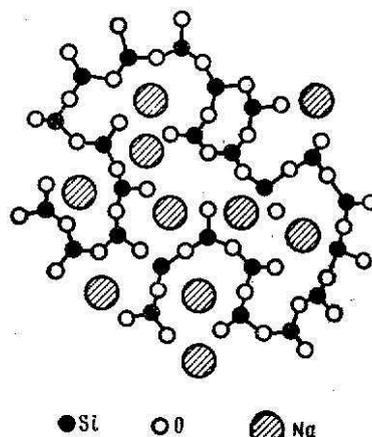


Рисунок 3 – Строение натриево-силикатного стекла в плоской проекции по Захариасену-Уоррену (четвертая связь Si-O лежит вне плоскости рисунка).

Растворимое стекло не является атмосферостойким. В условиях повышенной влажности поверхность стекла покрывается белым налетом, состоящим из продуктов гидратации и карбонизации (взаимодействия с углекислотой воздуха); возможно слеживание кусков. Поэтому хранить силикат-глыбу следует в сухом закрытом помещении.

3 ЖИДКИЕ СТЕКЛА

При растворении силикат-глыбы в воде образуются практически истинные (гомогенные) растворы – *жидкие стекла*, в которых анионная часть представлена в виде поликремниевых кислот различной полимерности.

В промышленных условиях растворение силикат-глыбы обычно осуществляют во вращающихся автоклавах под давлением 0.3-0.7 МПа (135-150 °С); в этих условиях процесс растворения занимает 1-2 ч.

Процесс растворения можно вести и безавтоклавным методом. В этом случае силикат-глыбу предварительно измельчают, а процесс растворения ведут в обогреваемых реакторах с мешалками в течение нескольких часов.

Способность щелочесиликатного стекла (натриевого и калиевого) растворяться в воде обусловлена наличием связей Si-O-Na, которые способны диссоциировать и гидролизироваться:



Гидролиз связей в поверхностных слоях твердой фазы способствует накоплению в растворе гидроксид-ионов, которые диффундируют к поверхности и разрушают кремнекислородный каркас по связям Si-O-Si:

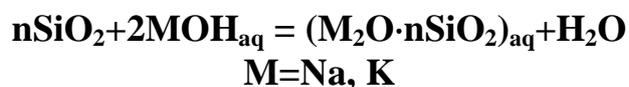


Таким образом, в результате этих реакций в раствор сперва переходят катионы щелочного металла и гидроксид-ионы; под воздействием OH^- ионов кремнекислородный каркас разрушается и в растворе появляются анионы низкополимерных поликремниевых кислот (иначе говоря, щелочесиликатное стекло растворяется в воде *инконгруэнтно*).

Постепенное накопление анионов кремнекислоты в растворе способствует прохождению в нем реакций, обратных 1 и 2. В результате через некоторое время скорости прямых и обратных реакций выравниваются, и в растворе устанавливается состояние, при котором существуют анионы различной степени полимерности. Подробнее о полимерной природе силикатных растворов будет рассказано в разделе 3.2.

Растворы, молярный модуль которых находится в пределах 2-4, в обычных условиях и при хранении в герметичной пластиковой таре сохраняют устойчивость годами. Как и в случае силикатных расплавов, сложный анионный состав жидких стекол является препятствием для их кристаллизации во всем диапазоне концентраций.

Водные растворы щелочных силикатов модулем не выше 3-4 можно также получить, растворяя активные некристаллические формы кремнезема (трепел, диатомит, аэросил) или тонкоизмельченный кварцевый песок в растворах щелочей:



Соотношение между компонентами определяет модуль жидкого стекла. В промышленности в качестве сырья чаще всего используют кварцевый песок и синтез ведут в автоклаве при 10-13 атм в течение 3-3.5 ч. При использовании высокоактивных тонкодисперсных кремнезёмов процесс растворения можно вести в обогреваемом реакторе с мешалкой, в том числе в лабораторных условиях.

Несмотря на то, что этот процесс, получивший название «мокрого», проходит в одну стадию, в промышленности он используется весьма ограниченно (прежде всего по причине высокой стоимости едких щелочей). Тем не менее, приготовление растворов силикатов лития и некоторых других щелочесиликатных систем, о которых будет сказано ниже, можно осуществить только этим способом, т.е. взаимодействием кремнезема с раствором соответствующей щелочи.

3.1 Технические характеристики жидких стекол

К основным характеристикам жидкого стекла относятся вид катиона, силикатный модуль и концентрация. В некоторых приложениях важное значение имеет содержание примесей и их природа.

По виду катиона жидкие стекла могут быть натриевыми, калиевыми, реже - литиевыми.

Силикатный модуль может быть выражен через молярное или массовое (весовое) содержание главных компонентов - SiO_2 и M_2O - в системе:

$$n = \frac{\text{SiO}_2^m \%}{\text{M}_2\text{O}^m \%};$$

$$n_w = \frac{\text{SiO}_2^w \%}{\text{M}_2\text{O}^w \%}$$

где n и n_w – соответственно молярный и весовой модули; $\text{SiO}_2^m \%$ и $\text{M}_2\text{O}^m \%$ - содержание SiO_2 и оксида щелочного металла, мол%; $\text{SiO}_2^w \%$ и $\text{M}_2\text{O}^w \%$ - содержание SiO_2 и оксида щелочного металла, мас%.

Взаимосвязь между весовым и молярным силикатными модулями выражается формулой

$$n = n_w \cdot k,$$

где $k = \frac{M_{\text{M}_2\text{O}}}{M_{\text{SiO}_2}}$

Здесь M_{SiO_2} и $M_{\text{M}_2\text{O}}$ – молярные массы SiO_2 и щелочного оксида, г/моль. Соотношение k равно 1.032 и 1.568 соответственно для натриевой и калиевой систем.

Следует обратить внимание, что в России чаще используется молярный модуль, за рубежом – весовой.

Под концентрацией водной щелочесиликатной системы (жидкого стекла) обычно понимается суммарное содержание главных оксидов SiO_2 и M_2O , выраженное в массовых долях или массовых процентах.

Содержание основных оксидов в промышленно выпускаемых натриевых жидких стеклах ориентировочно находится в пределах: SiO_2 30-33, Na_2O 10-13 мас%. Содержание примесных оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ не превышает 0.25-0.4, CaO – 0.2-0.25 мас%. В некоторых приложениях содержание примесей строго ограничивается (производство моющих средств, катализаторов, сорбентов).

Плотность и вязкость зависят от состава жидкого стекла. Помимо этого вязкость в сильной степени зависит от температуры раствора, наличия примесей, способа образования, возраста и других второстепенных факторов.

С увеличением концентрации раствора вязкость возрастает не линейно (рисунок 4). При достижении определенных значений концентрации раствор становится настолько вязким, что его транспортировка и применение становятся затруднительными. Для жидких стекол с модулем около трех пороговое значение концентрации составляет порядка 40-45 мас% (10 мас% Na_2O). При дальнейшем повышении концентрации силикатные растворы последовательно проходят состояния малоподвижных жидкостей, желеобразных масс и хрупкого стекловидного тела, при любом содержании воды сохраняя гомогенность (соответственно, с увеличением в системе воды эти состояния будут чередоваться в обратном порядке).

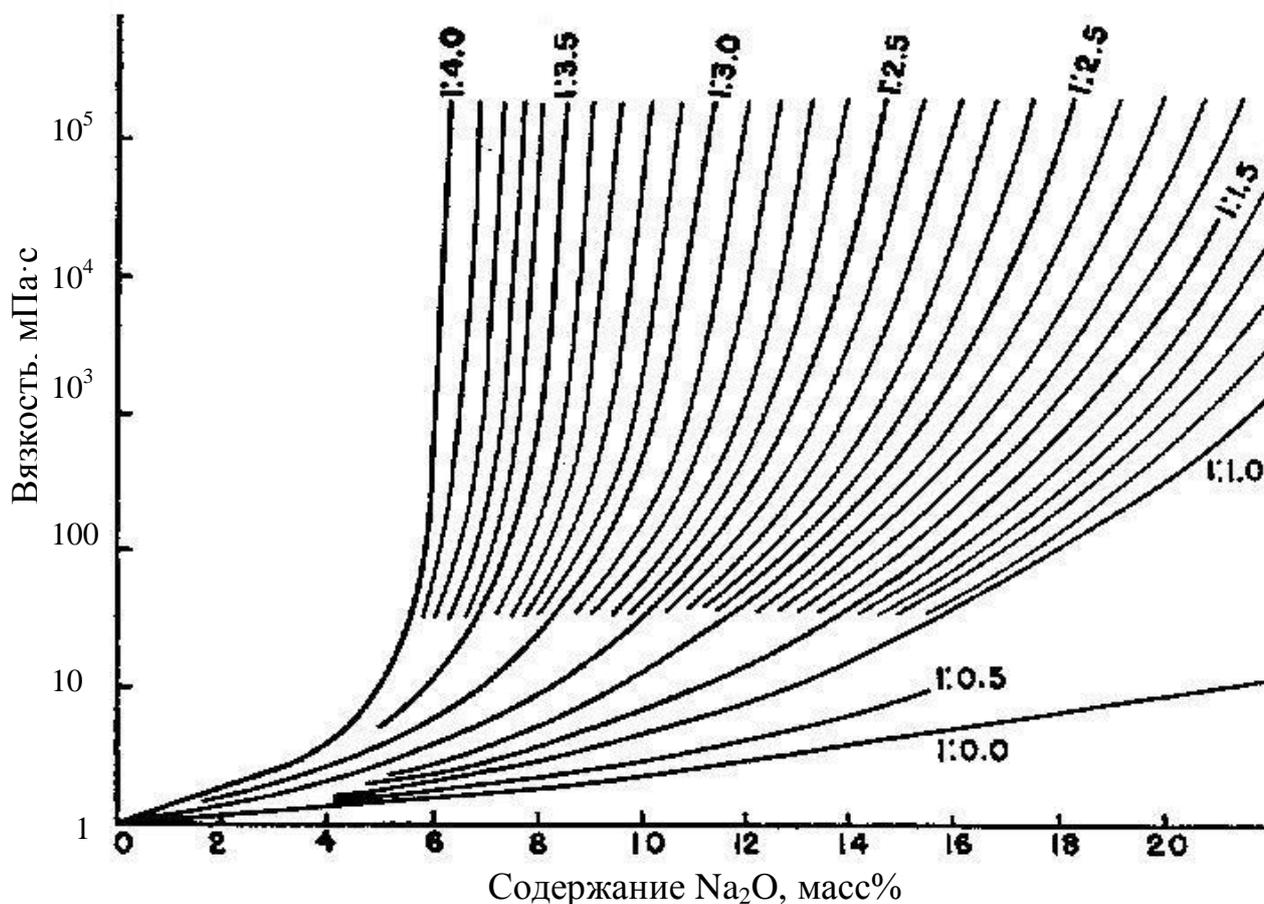


Рисунок 4 – Вязкость растворов силикатов натрия в зависимости от модуля и концентрации при 20 °C.

Определенный интерес вызывают состояния, промежуточные между растворами и хрупкими телами, с содержанием воды порядка 40-50%. Подобно расплавленной стекломассе, они способны вытягиваться в тонкие нити, которые, быстро высыхая, становятся хрупкими. Шарики, приготовленные из таких масс, обладают эластичностью (прыгучестью), характерной для каучуковых мячиков. Однако при сильном ударе они раскалываются с образованием кусков, обладающих стекловидным изломом.

В технической документации часто вместо концентрации фигурирует плотность, которая является функцией концентрации, силикатного модуля и вида катиона. На практике измерить плотность раствора с достаточной точностью оказывается быстрее и проще, чем определить его концентрацию. Зная силикатный модуль и плотность, с помощью специальных номограмм и формул можно вычислить концентрацию и наоборот. Обычно плотность промышленных жидких стекол находится в пределах от 1.3-1.5 г/см³.

В таблице 1 приведены характеристики некоторых видов силикатов натрия и калия, выпускаемых промышленностью.

Таблица 1 - Характеристики растворов силикатов щелочных металлов фирмы PQ Corporation (США)

Марка продукта	Вид катиона М	Силикатный модуль, SiO ₂ / M ₂ O	M ₂ O, %	SiO ₂ , %	Плотность, г/см ³	рН	Вязкость, мПа·с
STIXSO RR	Na	3.35	9.22	30.0	1.41	11.3	830
К	Na	2.97	11.0	31.7	1.47	11.5	960
D	Na	2.06	14.7	29.4	1.53	12.7	400
B-W 50	Na	1.65	16.35	26.2	1.53	13.4	280
Kasil 1	K	3.92	8.30	20.8	1.26	11.3	40
Kasil 6	K	3.29	12.65	26.5	1.38	11.7	1050

3.2 Полимерное строение силикатных растворов

Многие свойства силикатных растворов – их высокая вязкость, возрастающая экспоненциально с увеличением концентрации, устойчивость в отношении кристаллизации, образование стекловидных пленок, проявление вяжущих свойств – так или иначе, указывают на их полимерное строение. Поэтому некоторые представления о полимерной природе силикатных растворов возникли еще до того, как для их изучения стали широко использоваться физико-химические методы.

Для исследования природы силикатных растворов были разработаны молибдатный метод и метод триметилсилирования. Первый из этих методов основан на различной, в зависимости от полимерного состояния, скорости взаимодействия силикатных ионов с молибдатным анионом MoO₄²⁻ с образованием окрашенного кремнемолибдатного комплекса H₄[Si(MoO₃O₁₀)₄]·29H₂O. Очевидно, что в реакцию с молибдатным анионом

вступает монокремниевая кислота, в то время, как полимерные ионы участвуют в этой реакции по мере их деполимеризации; существует корреляция между скоростью изменения окраски раствора и его полимерным составом. Суть второго метода состоит в образовании из присутствующих силикатных ионов их триметилсилилпроизводных; последние могут быть разделены хроматографическими методами или при помощи масс-спектроскопии. Химические превращения, участвующие в этих методах, в той или иной степени влияют на полимерное распределение силикатных анионов в растворе. Тем не менее, эти методы внесли значительный вклад в изучении силикатных растворов и используются до сих пор.

В настоящее время в исследовании силикатных и кремнеземсодержащих растворов широко применяются физические методы – ИК спектроскопия, малоугловое рассеяние рентгеновских лучей, спектроскопия ЯМР; эти методы не изменяют состав исследуемого раствора.

Один из природных изотопов кремния - ^{29}Si - имеет ненулевой магнитный спин. Хотя содержание этого изотопа невелико (4%), это дает возможность применять метод ЯМР для получения ценных сведений о структуре соединений кремния, как органических, так и неорганических. Метод ЯМР на ядрах ^{29}Si , примененный в химии силикатных растворов впервые в 1973 г, оказался наиболее эффективным в исследовании полимерных разновидностей анионов кремниевых кислот в водных растворах. В некоторых случаях исследования проводятся на образцах, обогащенных этим изотопом. Полезная информация о строении силикатных и алюмосиликатных растворов может быть получена и при использовании других изотопов – ^{27}Al , ^{17}O , ^{39}K .

В постоянном магнитном поле происходит дифференциация спиновых состояний ядра ^{29}Si по энергии. При поглощении кванта электромагнитной энергии радиочастотного диапазона, ядро переходит из квантового состояния с низкой энергией в состояние с высокой энергией и через некоторое время релаксирует. На спектре ЯМР этот переход характеризуется сигналом в виде линии или полосы, положение которого относительно сигнала вещества-стандарта (химический сдвиг) пропорционально энергии между квантовыми уровнями. При исследовании силикатов в качестве эталона обычно используют тетраметилсилан ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$).

На положение химического сдвига атома кремния влияют находящиеся вблизи него другие атомы с ненулевым магнитным моментом, и прежде всего – ближайшие атомы кремния, которые меняют локальное магнитное поле рассматриваемого атома (эффект экранирования). В зависимости от того, сколько силоксановых связей (т.е. связей с другими атомами кремния через кислород) имеет конкретный атом Si, на основании данных ЯМР спектроскопии его можно отнести к одному из следующих типов (типов связности): Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 или Q^4 (надстрочный индекс, называемый степенью связности, показывает число других единиц Q, присоединенных к тетраэдру SiO_4). Так, Q^0 соответствует мономерному иону ортосиликата SiO_4^{4-} , Q^1 – входит в состав димера или является концевым звеном более

сложных структур, Q^2 – средние группы цепи или цикла, Q^3 – место разветвления цепи, Q^4 – трехмерные соединенные группы (рисунок 5).

Значения химического сдвига для Q^0 находятся в диапазоне от -66 до -73 м.д. В диапазоне от -76 до -83 находятся сигналы Q^1 и $Q^{2\Delta}$ (Δ обозначает, то ядро Q^2 является звеном трехчленного цикла). Сигналы других атомов кремния типа Q^2 , входящих в состав цепочек или крупных циклов, относительно $Q^{2\Delta}$ сдвинуты в сторону сильного поля (от -86 до -91 м.д.). Сигналы атомов Q^3 появляются в диапазоне от -95 до -101 м.д. Сигналы $Q^{3\Delta}$ сдвинуты примерно на 10 м.д. относительно Q^3 в слабое поле и могут накладываться на Q^2 со стороны сильного поля. Группы Q^4 дают на спектре широкую полосу в диапазоне от -103 до -120 м.д.

На рисунке 6 представлены примеры спектров ^{29}Si -ЯМР для растворов силикатов натрия с различной концентрацией и значениями силикатного модуля. Растворы были приготовлены из промышленного раствора силиката натрия (жидкого стекла) добавлением необходимого количества NaOH и воды.

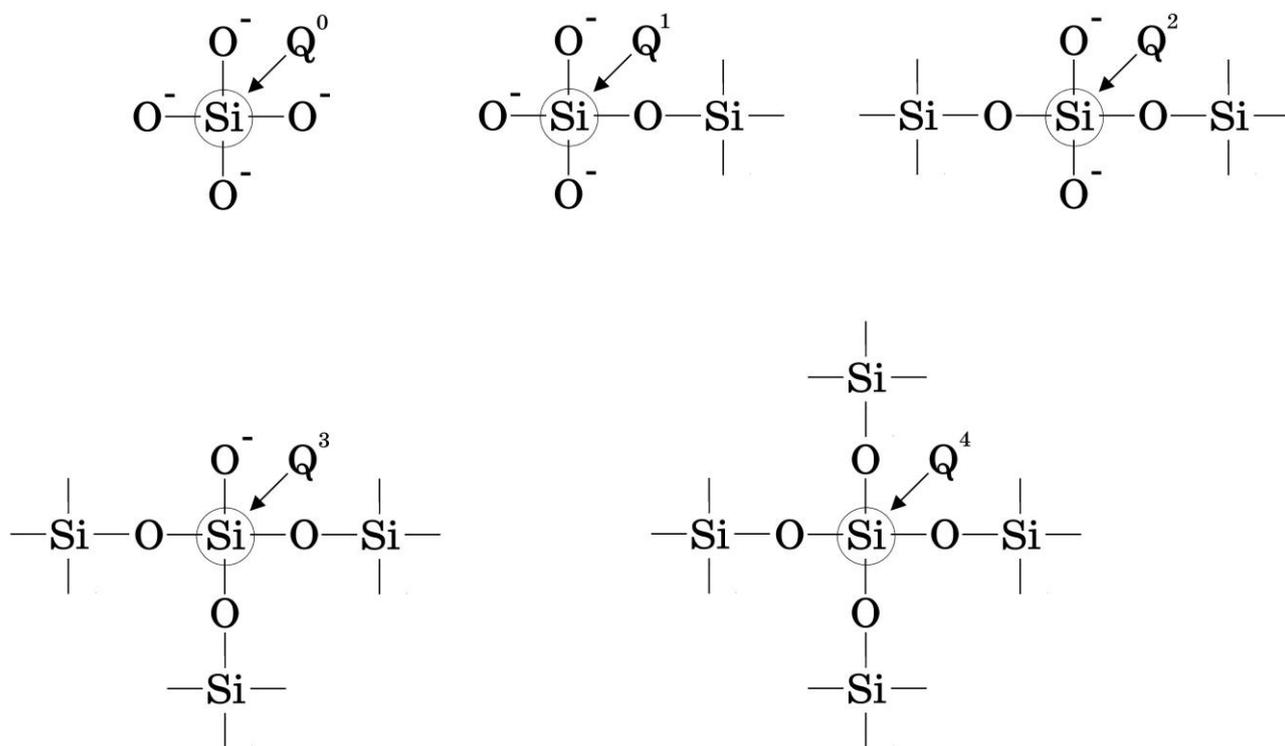
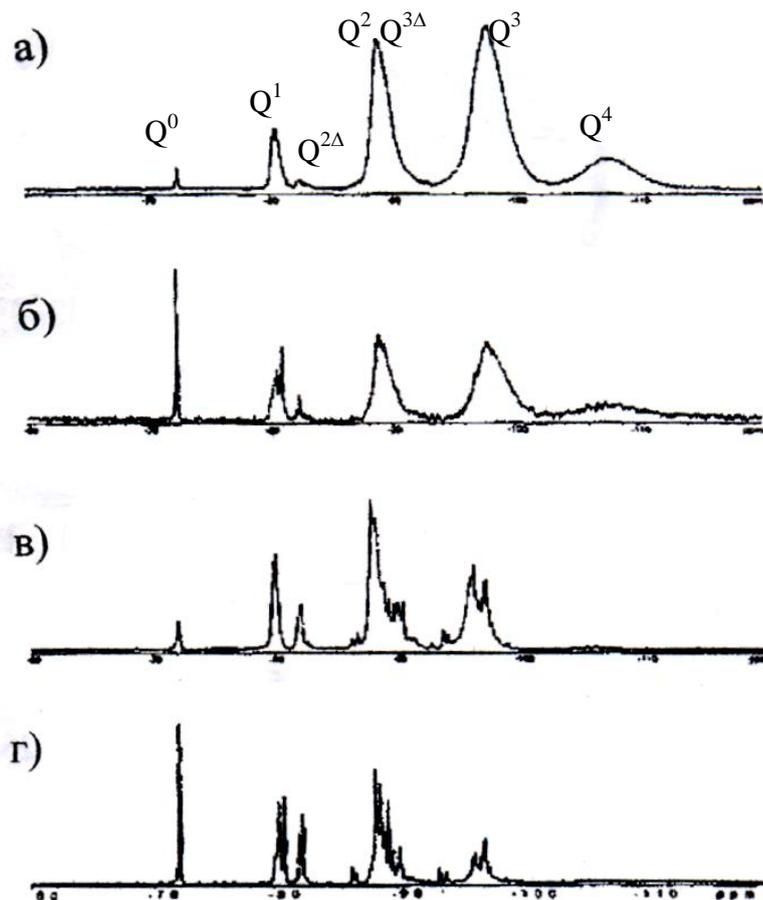


Рисунок 5 – Атомы кремния с различной связностью

Площади под пиками характеризуют содержание в растворах атомов кремния с различной связностью. Таким образом, метод спектроскопии ЯМР на ядрах ^{29}Si позволяет получить информацию о количественном содержании в растворе атомов кремния, имеющих тот или иной тип ближайшего окружения. На рисунках 7 и 8 представлены результаты расчетов распределения атомов кремния по степени связности в силикатных растворах

в зависимости от силикатного модуля и концентрации на основании данных ЯМР.



а, б – $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3.3$; а - 6М, б - 1М; в, г - $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2.07$; в - 6М, г - 1М.
Рисунок 6 – Спектры ЯМР ^{29}Si водных растворов силикатов натрия.

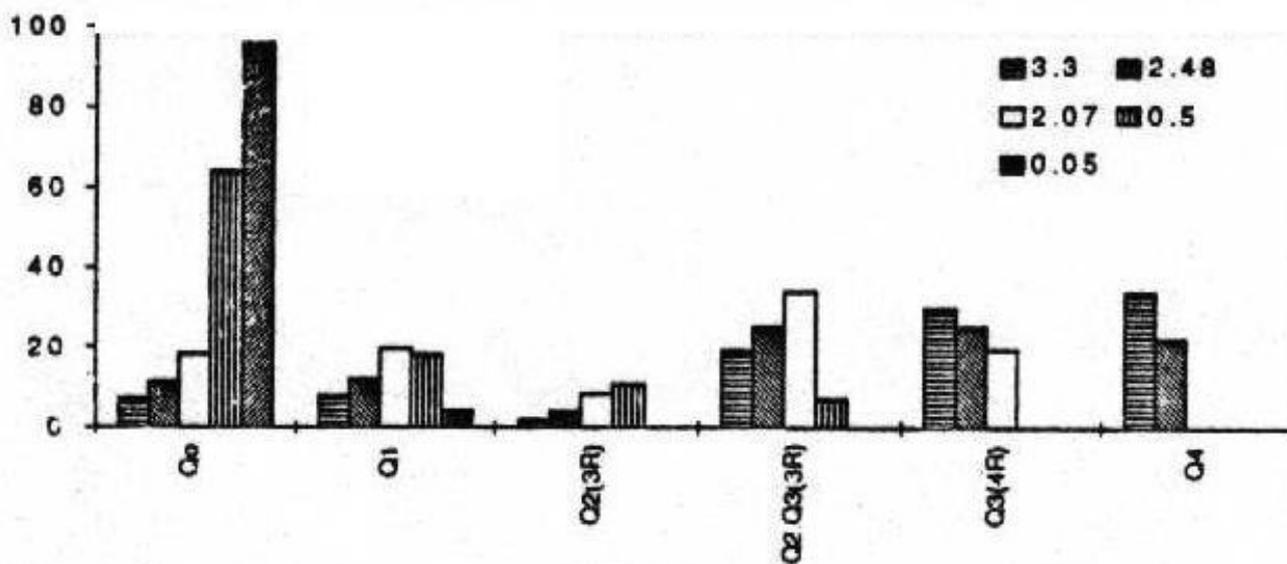


Рисунок 7 – Распределение атомов Si по типу окружения силикатов натрия (концентрированный раствор 0.4 М) в зависимости от модуля.

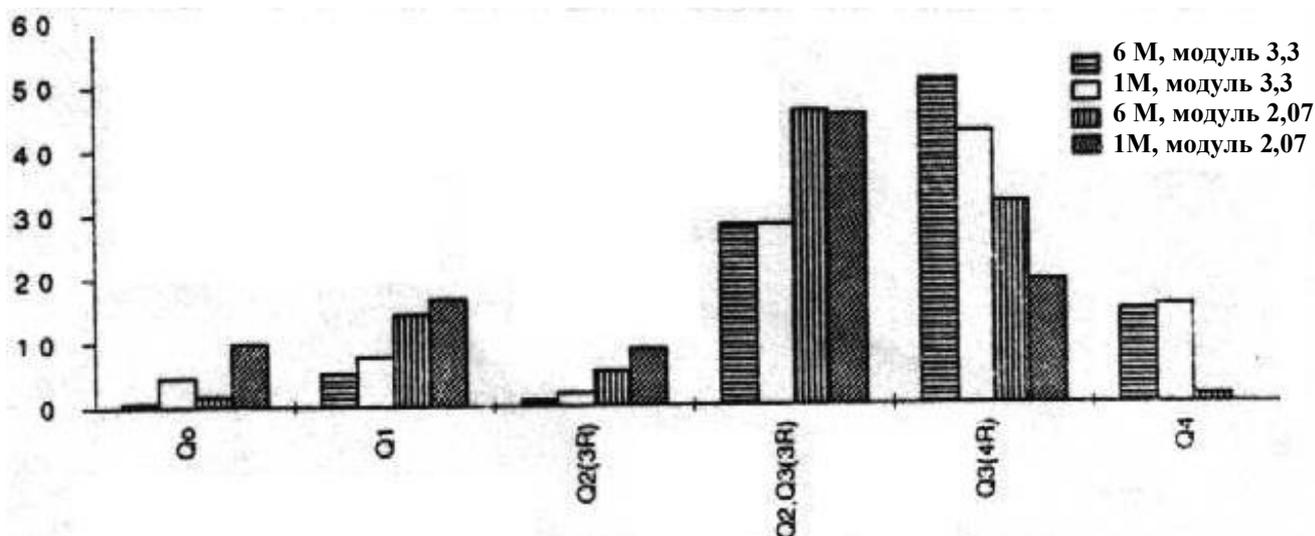


Рисунок 8 – Распределение атомов Si по типу связности в зависимости от концентрации раствора.

Из рисунков 7 и 8 видно, что полимерное состояние кремнезема в водном растворе зависит от силикатного модуля. Более точно, оно определяется щелочностью (значением pH), создаваемой при данном значении модуля. В соответствии с реакцией 2, введение в силикатный раствор сильного основания приводит к установлению нового состояния с иным, более простым, полимерным составом. Наоборот, при связывании гидроксид-ионов в нем возрастает доля полимерных структур. Соотношение между концентрацией силанольных групп SiOH и концентрацией их ионизированной формы SiO⁻ связано с pH раствора гидролитической реакцией 1.

Атомы кремния Q⁴, обладающие наибольшей связностью, присутствуют только в наиболее высокомодульных растворах. Содержание мономеров (Q⁰) и атомов кремния Q¹ в этих растворах сравнительно невелико. По мере понижения силикатного модуля в растворе появляется все больше мономеров; между тем высокосвязный кремний Q⁴ пропадает уже при модуле 2, а раствор с модулем 0.5 не содержит также и Q³-частиц. Анионный состав наиболее щелочного из рассматриваемых растворов (SiO₂/Na₂O=0.05) практически на 100% представлен одними островными тетраэдрами SiO₄.

При анализе процессов, которые происходят в силикатном растворе при изменении его концентрации, следует исходить из того, что в безводном состоянии силикат щелочного металла (растворимое стекло) имеет более сложный полимерный состав, чем в растворе; соответственно, концентрирование силикатного раствора должно приводить к постепенному усложнению полимерного состояния SiO₂, и наоборот. Данные, представленные на рисунке 8, подтверждают, что разбавление растворов сопровождается некоторой деполимеризацией содержащихся в них силикатных анионов. Причем в пределах концентраций, указанных на

рисунке, разбавление не оказывает такого же сильного воздействия на полимерный состав, как понижение силикатного модуля, поскольку не вызывает столь же сильного изменения рН.

Из рисунка 6 видно, что ширина сигналов возрастает с увеличением числа связности m . Дело в том, что энергия спиновых состояний (положение сигнала химического сдвига) для Q^m определяется не только числом соседних атомов кремния, но и окружением (связностью) последних. Чем больше m , тем больше существует структурных комбинаций, которые может образовать фрагмент Q^m . Так, мономер, не имеющий соседних атомов кремния, всегда представлен узким одиночным сигналом. Часто его химический сдвиг принимают за 0 и производят от него отсчет химических сдвигов остальных сигналов. Атом кремния Q^1 имеет силоксановую связь с другим атомом кремния одного из типов: Q^1 , Q^2 , Q^3 или Q^4 . Таким образом, в зависимости от вида соседнего атома кремния, Q^1 может находиться в одном из 4 различных энергетических состояний. Для атомов кремния Q^2 таких состояний уже 10, для атомов Q^3 – 20 и, наконец, для Q^4 - 35. Картина становится еще более сложной для интерпретации, если в рассмотрение включить не только ближайшее окружение атома кремния, но и более отдаленных соседей по силикатной цепочке. Большое количество вариантов структурного окружения вокруг Q^m приводит к возрастанию числа пиков с несколько различными химическими сдвигами, которые часто невозможно разделить и это приводит к уширению полос.

Детальность спектров снижается с увеличением силикатного модуля и возрастанием концентрации, - отдельные сигналы сливаются в широкие полосы, что свидетельствует о возрастающей сложности полимерного состава. Поэтому спектры низкомолекулярных разбавленных растворов более просты в интерпретации. Другие факторы - присутствие парамагнитных примесей и обменные процессы между силикатными анионами – также влияют на ширину линий. Тем не менее, использование спектроскопии ЯМР высокого разрешения, при которой становится возможной расшифровка тонкой структуры спектров с учетом спин-спиновых взаимодействий, позволяет установить не только связность кремния и его вторичное окружение, но также идентифицировать конкретные силикатные анионы и их содержание в растворе. К настоящему времени идентифицировано более двух десятков силикатных анионов и установлена принадлежность химических сдвигов к тем или иным видам силикатных частиц (рисунок 9).

С учетом сказанного выше понятно, что полимерное распределение, установившееся в растворе, определяется концентрацией гидроксид-ионов, т.е. щелочностью системы. В высокощелочных разбавленных растворах преобладают простые низкополимерные ионы (мономеры, димеры, циклические тримеры); в более высокомолекулярных растворах полимерный состав усложняется, увеличивается вклад циклических и трехмерных структур, содержащих до 10 и более атомов кремния вплоть до появления в растворе коллоидных образований.

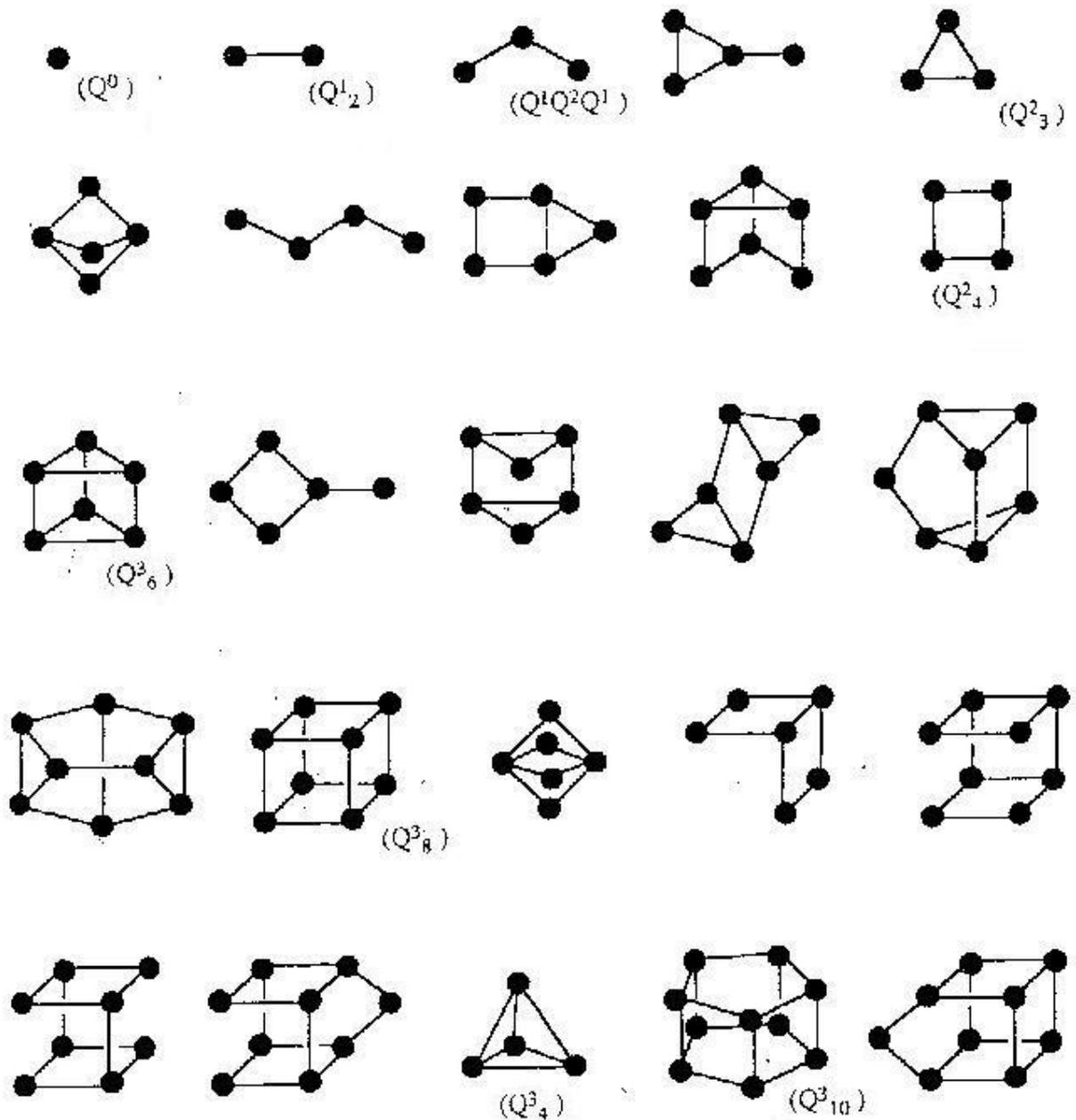


Рисунок 9 – Представители простейших кремнекислот, анионы которых присутствуют в растворах щелочных силикатов

При плотности коллоидной частицы SiO_2 2.2 г/см^3 взаимосвязь между ее диаметром D (нм) и числом содержащихся в ней атомов кремния n выражается формулой

$$n = 11.5 \cdot D^3 \quad (3)$$

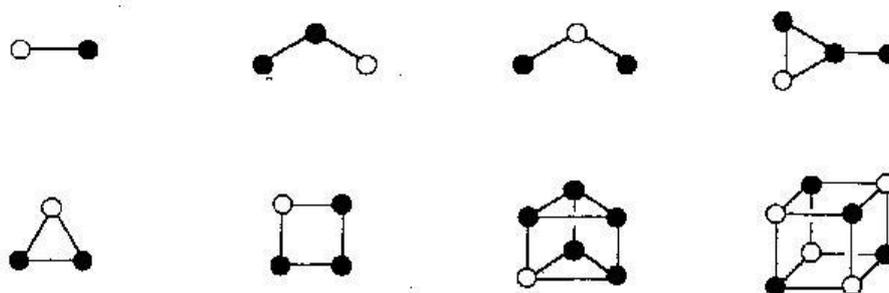
В соответствии с этой формулой, ионы, содержащие более 10 атомов кремния, уже можно считать коллоидными формами кремнезема, поскольку их размеры составляют более 1 нм.

Характер анионных силикатных группировок в растворе зависит и от природы катиона. По-своему уникальны в этом отношении концентрированные растворы силикатов оснований аммония с небольшими органическими радикалами - в них преобладают две симметричные силикатные структуры: кубический октамер (Q_8^3) и призматический гексамер (Q_6^3) (рисунок 10). Причем увеличение размеров органического катиона приводит к постепенному снижению различий в полимерном состоянии SiO_2 между силикатами четвертичного аммония и силикатами щелочных металлов. Когда все четыре радикала являются C_4H_9 или еще более крупными, различия практически полностью нивелируются.

При разбавлении растворов СЧА структуры Q_6^3 и Q_8^3 демонстрируют более высокую устойчивость к деполимеризации по сравнению жидким стеклом. Особая устойчивость анионов Q_6^3 и Q_8^3 в растворах СЧА объясняется тем, что органические катионы формируют гидрофобные оболочки вокруг этого типа анионов, которые препятствуют гидролизу центрального аниона.

Соотношение между полимерными кремнекислотами зависит также от температуры раствора, примесей и других факторов. Например, как видно из рисунка 10, увеличение температуры способствует распаду октамеров Q_8^3 и возрастанию концентрации более простых анионов.

В некоторых важных прикладных задачах находят применение алюмосиликатные растворы, получаемые смешиванием в определенных соотношениях растворов алюминатов натрия или калия и жидкого стекла. В щелочных средах алюминий имеет тетраэдрическую координацию, образуя ион $Al(OH)_4^-$, что позволяет ему встраиваться в состав силикатных анионов (этому также способствуют близкие атомные радиусы алюминия и кремния). Как следствие, образуемые растворы кроме силикатных ионов содержат алюмосиликатные ионы со связями Si-O-Al-O-Si:



В зависимости от состава, алюмосиликатные растворы могут сохранять стабильность относительно продолжительное время, или наоборот, быстро переходить в гелеобразное состояние.

Алюмосиликатные растворы используют в качестве термостойких связующих веществ, в составе инъекционных растворов для укрепления грунта и в других приложениях. Образование алюмосиликатных растворов имеет ключевое значение в технологии переработки бокситов и нефелинов, в промышленном синтезе цеолитов. Один из технологических приемов синтеза

алюмосиликатных гелей-прекурсоров для получения цеолитов заключается в растворении частиц SiO_2 коллоидных размеров в алюминатных растворах.

Полимерный состав растворов, достигших равновесия, или близких к равновесному состоянию, не зависит от способа получения, и определяется только химическим составом. Установлено, что в низкомолекулярных (высокощелочных) растворах равновесие достигается быстро; при этом растворы, одинаковые по химическому составу, приобретают одинаковое распределение атомов кремния по степени связности, даже если эти растворы были приготовлены различными путями. В высокомолекулярных растворах достижение равновесного состояния в некоторых случаях может быть растянуто на весьма продолжительный период. В течение этого времени полимерный состав раствора зависит от его возраста и происхождения.

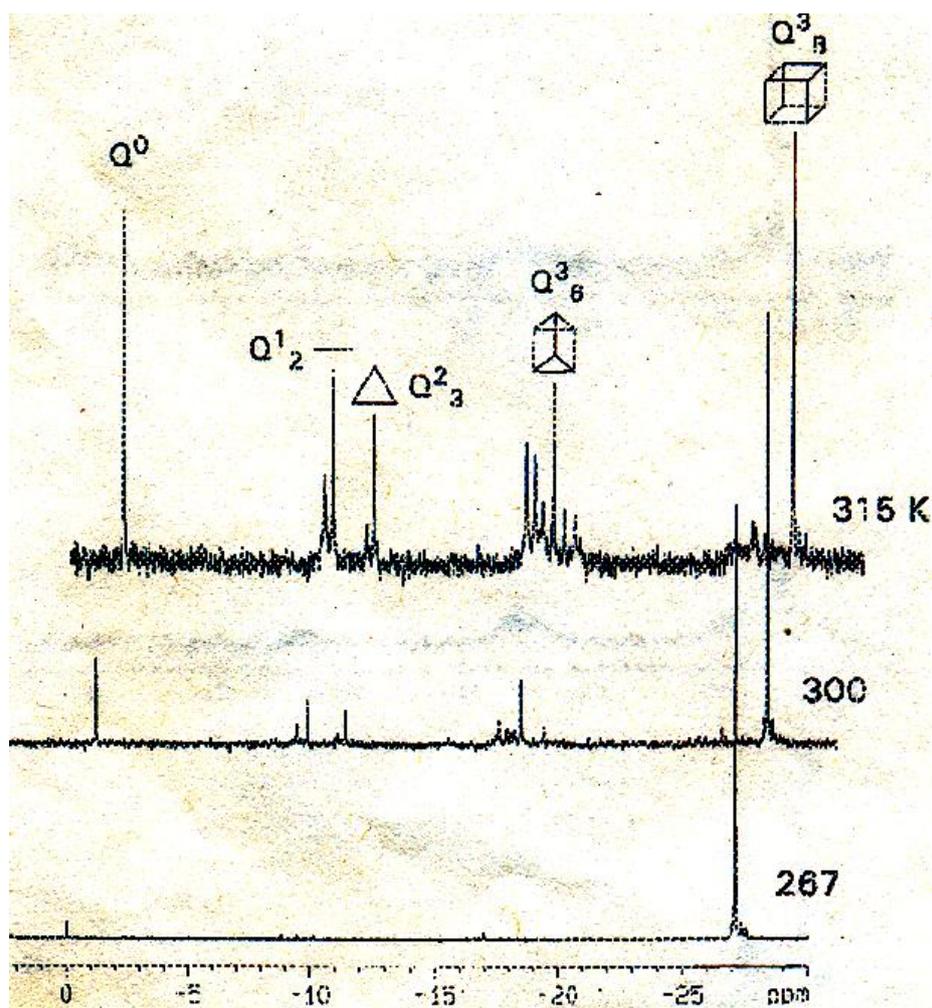


Рисунок 10 – Спектры ЯМР ^{29}Si раствора силиката тетраметиламмония при различных температурах

3.4 Значение исследований полимерного состояния SiO_2 в растворах для практических приложений

Установление полимерного состава силикатных частиц в водных щелочных средах имеет значение не только в исследовании самих

силикатных растворов, но и в химии гидратации портландцемента и вяжущих композиций щелочной активации, в установлении механизмов щелочной коррозии бетона. Однако начало исследованиям в этой области было положено учеными, занимающимися химией и технологией цеолитов. В синтезе цеолитов водные растворы силикатов щелочных металлов и замещенного аммония играют ключевую роль в качестве сырья. Цеолиты представляют собой сложные структуры, с жестким алюмосиликатным каркасом (рисунок 11). Они обладают объемной микропористостью и способны избирательно поглощать вещества, молекулы которых меньше размеров пор.

Как оказалось, присутствующие в силикатных и алюмосиликатных растворах ионы кремниевых кислот служат своего рода готовыми строительными блоками для формирования цеолитного каркаса в гидротермальных условиях. Рациональное применение водных силикатных растворов с известным полимерным составом позволит получать цеолиты с прогнозируемой геометрией пор и каталитической активностью.

Не так давно в растворах СЧА американскими учеными с помощью спектроскопии ЯМР высокого разрешения идентифицированы анионы поликремниевых кислот, содержащих атомы кремния типа Q^4 (замещенные кубические октамеры и сдвоенные кубические октамеры, рисунок 12).

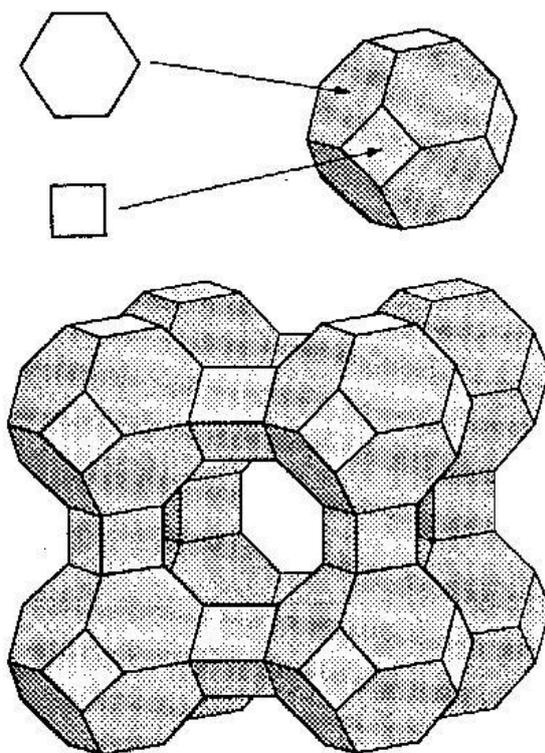


Рисунок 11 – Изображение каркаса цеолита

Обнаружение атомов типа Q^4 имеет важное значение для понимания синтеза цеолитов, поскольку последние по существу представляют собой Q^4 -центры, объединенные в трехмерные структуры.

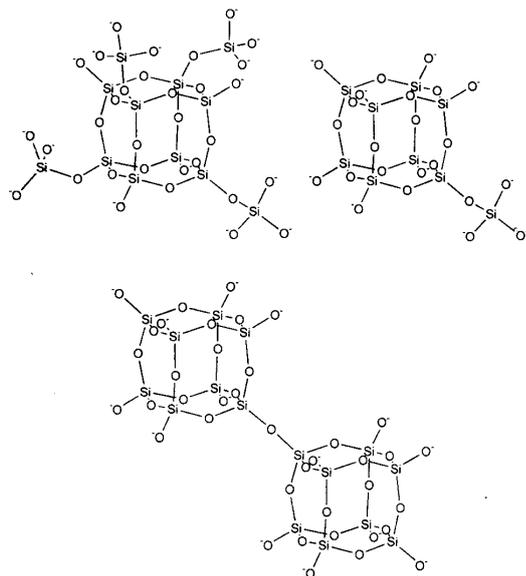


Рисунок 12 – Структуры кубического октамера, обнаруженные в растворах силикатов тетраметиламмония.

В химии гидратации портландцемента изучению полимерного состояния SiO_2 в жидкой фазе портландцементных паст и в C-S-H-геле придается большое значение. Образование полимерных структур из исходных силикатов островного типа $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ играет важнейшую роль в формировании прочности цементного камня. Методом ЯМР спектроскопии установлено, что продукты гидратации, образующиеся в течение первых нескольких суток, содержат димер $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, который затем замещается более крупными частицами под общим названием полимера (рисунок 13). В возрасте до 6 месяцев фракция полимера состоит в основном из пентамера и октамера, и даже после 20-30 лет старения на долю этих частиц приходится существенная часть общего количества кремнезема, хотя присутствуют и более крупные анионы, содержащие несколько десятков тетраэдров SiO_4 .

Одно из направлений применения водных растворов силикатов щелочных металлов связано с их использованием в качестве инициаторов твердения в вяжущих композициях щелочной активации. Основа вяжущего щелочной активации представляет собой двухкомпонентную систему - тонкодисперсный порошок, состоящий из стекловидных или закристаллизованных в той или иной степени алюмосиликатов техногенного или природного происхождения, и раствор щелочного соединения, служащего жидкостью затворения и активизирующего процесс твердения вяжущего. Введение в вяжущую композицию водных растворов приводит к значительному возрастанию прочности камня. Из природных материалов в качестве активных твердых компонентов рассматриваются глины (преимущественно каолины), цеолиты, вулканическое стекло. Еще больший

интерес представляют техногенные материалы - золы уноса, шлаки и другие промышленные отходы.

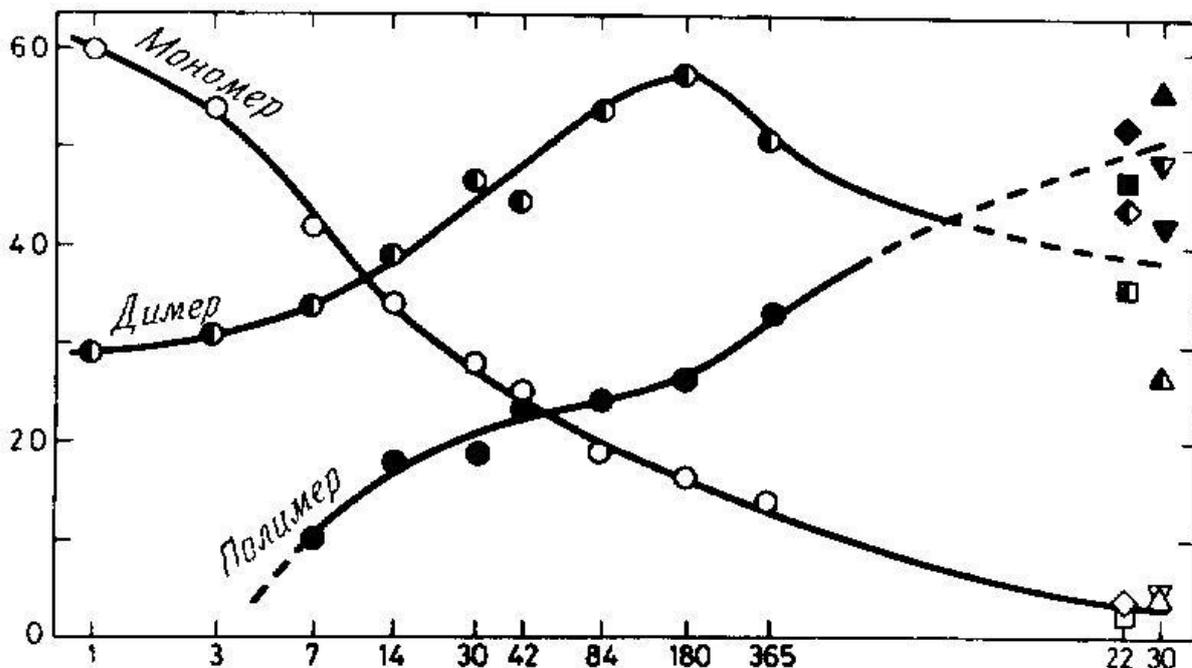
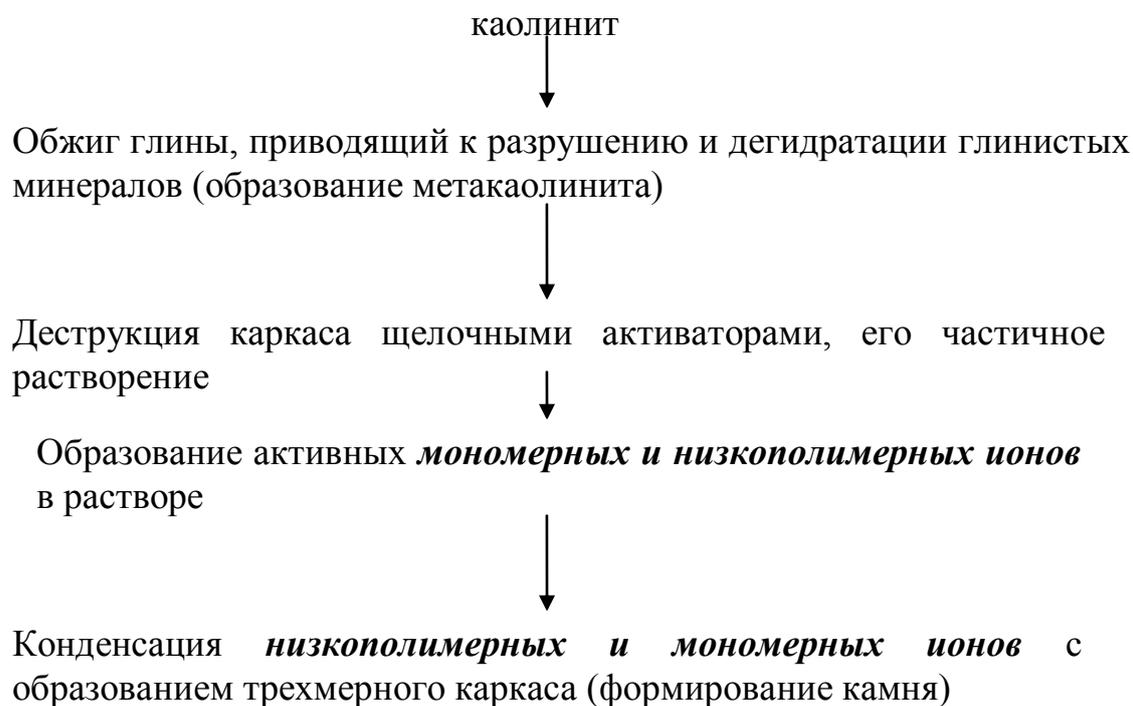


Рисунок 13 – Содержание кремния в пастах C_3S в виде мономера, димера и полимера.

Последовательность процессов, приводящих к формированию камня при твердении вяжущих веществ с участием щелочных активаторов, на примере глины, выглядит следующим образом:



При создании технологий, учитывающих рациональные обращение с

промышленными отходами как сырьем для производства вяжущих веществ, широкое использование вяжущих щелочного типа может оказаться экономически и практически целесообразным. Ежегодное производство одних только зол уноса, вырабатываемых ТЭЦ и требующих утилизации, к 2010 году составит порядка 800 млн. тонн (это всего в 2.5 раза меньше, чем сегодня в мире вырабатывается цемента каждый год). Использование этих материалов в качестве активных компонентов в вяжущих композициях могло бы стать оптимальным способом их утилизации.

4 ВЫСОКОМОДУЛЬНЫЕ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИЕ РАСТВОРЫ

4.1 Коллоидные растворы кремнезема

Как уже говорилось при рассмотрении обратимых реакций 1 и 2, полимерное состояние кремнезема в водном растворе зависит от щелочности (значения pH) последнего. При связывании гидроксид-ионов, т.е. подкислении раствора щелочного силиката, в нем возрастает доля полимерных структур. Особенность полимеризации кремнезема заключается в том, что уже при небольшой степени полимерности ионы образуют циклические формы, которые сшиваются в параллельных плоскостях в плотные трехмерные структуры с минимальным количеством силанольных (Si-OH) групп; уже при $\text{pH} < 9-10$ таким образом формируются субнанометровые частицы - центры (зародыши) для дальнейшего осаждения кремнезема.

В зависимости от условий далее процесс полимеризации может развиваться двумя различными путями (которые, впрочем, могут идти и одновременно). На схеме, предложенной Айлером (рисунок 14), видно, что один из путей заключается в объединении частиц в трехмерные сетки геля; второй путь заключается в постепенном увеличении (росте) размеров отдельных частиц без их объединения (выращивание частиц).

Развитию полимеризации по первому пути способствуют низкие значения pH (менее 7), присутствие электролитов, высокое содержание SiO_2 .

В слабощелочных средах (pH 8-9) свежееобразованные частицы приобретают отрицательный заряд, стабилизируются и начинают укрупняться за счет отложения на их поверхности растворенного кремнезема. После исчерпания кремнезема в растворе дальнейшее укрупнение происходит за счет растворения более мелких частиц и роста крупных (переосаждение кремнезема). В основе этого процесса лежит эффект Томпсона-Гиббса, в соответствии с которым более мелкие частицы вещества имеют большую растворимость, чем крупные. Таким образом, переосаждение SiO_2 будет продолжаться до тех пор, пока не останутся частицы кремнезема, весьма мало различимые по размерам. Росту частиц способствуют повышенная температура и постепенное повышение концентрации раствора.

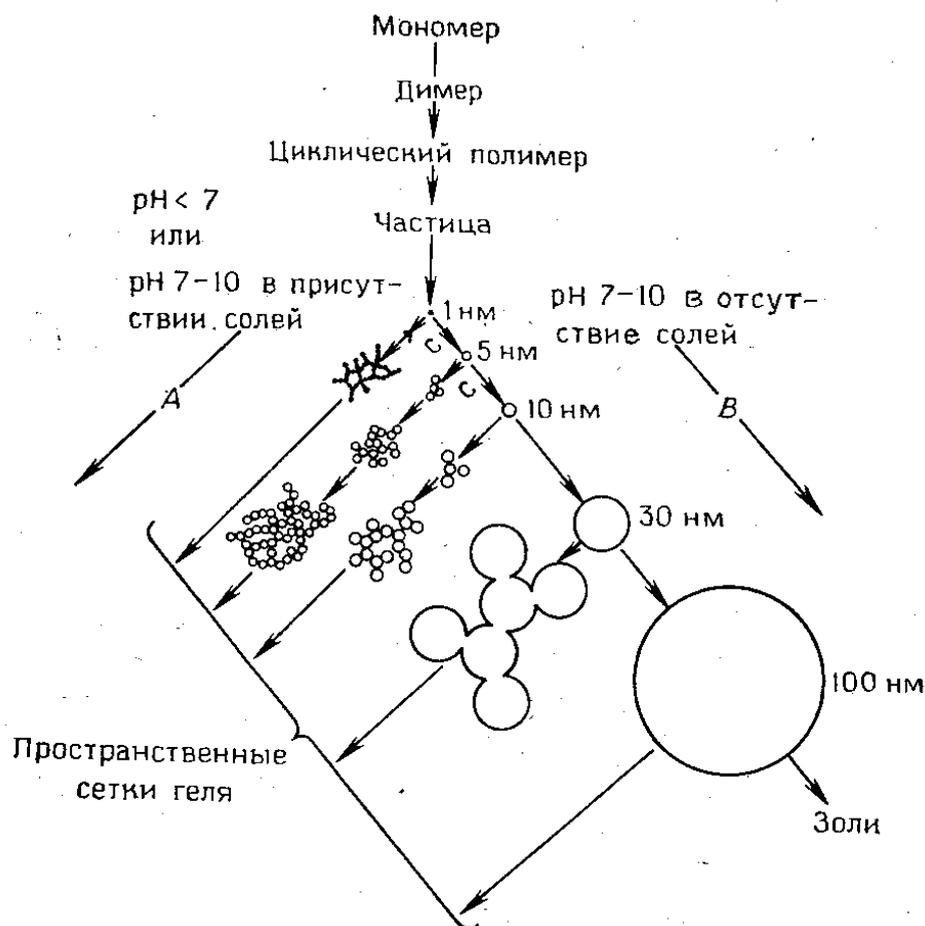
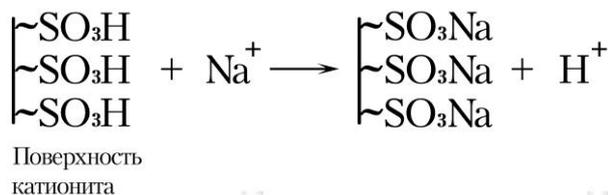


Рисунок 14 – Пути полимеризации кремнезема по Айлеру.

(Р. Айлер (1909-1985) – американский ученый, заложивший современные научные представления о кремнеземсодержащих коллоидных системах).

Основной промышленный способ получения золей кремнезема заключается в формировании зародышей золевых частиц подкислением разбавленных растворов силиката и их выращивании до частиц коллоидных размеров при pH 8-10 (рисунок 15). Количество щелочи, вводимой в систему для стабилизации коллоидных частиц, связано с дисперсностью золя. Чем меньше размер частиц SiO₂, тем больше их удельная поверхность и тем больше щелочи необходимо для стабилизации золя. Так или иначе, содержание щелочного оксида в золе составляет доли %

Для этого жидкое стекло разбавляют до концентрации SiO₂ 3-5 мас% (для предотвращения гелеобразования) и затем раствор нейтрализуют, пропуская его через колонку, заполненную ионообменной смолой - катионитом в H⁺-форме. При взаимодействии раствора с поверхностью катионита происходит обмен катиона щелочного металла на протоны:



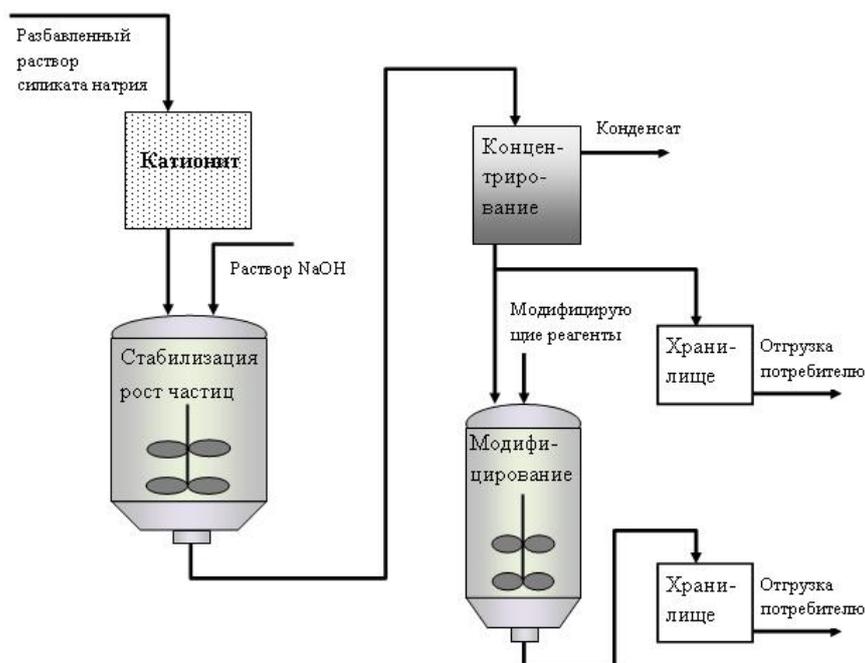


Рисунок 15 – Технологическая схема синтеза коллоидного раствора SiO_2

В отличие от способа нейтрализации добавлением в силикатный раствор свободной кислоты, при ионообменном способе в растворе не образуются продукты нейтрализации - соли-электролиты, способствующие агрегации частиц в сетки геля.

Образованный раствор с зародышами золевых частиц стабилизируют, доводя рН до 8-9 добавлением раствора щелочи. Вид вводимой щелочи определяет тип кремнезоля по стабилизирующему катиону (Na^+ , K^+ , Li^+ или NH_4^+). Далее раствор концентрируют, выпаривая его и постепенно добавляя раствор, поступающий из ионообменника (золь-питатель). Для получения высококонцентрированных золь с крупными частицами SiO_2 производят вторичную выпарку, причем золь-питателем уже является раствор, полученный на первой стадии.

Некоторые коммерческие марки золь SiO_2 представлены в таблице 2.

Внешний вид (или оптическая плотность) кремнезоль зависит от их концентрации и размера частиц SiO_2 : золи с частицами SiO_2 менее 10 нм – прозрачные, с частицами более крупных размеров – мутноватые или «молочные».

Промышленно выпускаемые золи могут храниться без существенного увеличения вязкости в течение нескольких лет. Со временем в золях становятся заметными процессы гелеобразования, проявляющиеся в постепенном повышении вязкости; конечным состоянием этих систем являются твердые хрупкие гели (см. схему Айлера на рисунке 14).

По Айлеру, начальный этап образования геля заключается в агрегации частиц SiO_2 в цепочки. По мере увеличения своей длины цепочки становятся разветвленными, охватывая отдельные области (области «микроголя») и присоединяя к себе частицы внутри области. Каждая отдельная область микроголя увеличивается в размере за счет добавления новых частиц,

распространяясь в окружающую жидкость до тех пор, пока гель не охватит весь объем (рисунок 16). Таким образом формируется непрерывная сетка геля.

Таблица 2 - Характеристики золь кремнезема

Марка кремнезоля, изготовитель	Внешний вид кремнезоля	Диаметр частиц, нм	Концентрация SiO ₂ , мас. %	Концентрация Na ₂ O, мас. %	pH
Сиалит (ЗАО "Силикат", Россия)	слабо опалесцирующий	7	29	0.54	10.1
Ludox HS40 (Grace Davison, США)	Опалесцирующий	12	40	0.41	9.7
Ludox CL-X (Grace Davison, США)	сильно опалесцирующий	22	46	0.19	9.1
Levasil 100/45 (Bayer, Германия)	молочный	30	45	0.23	10.0

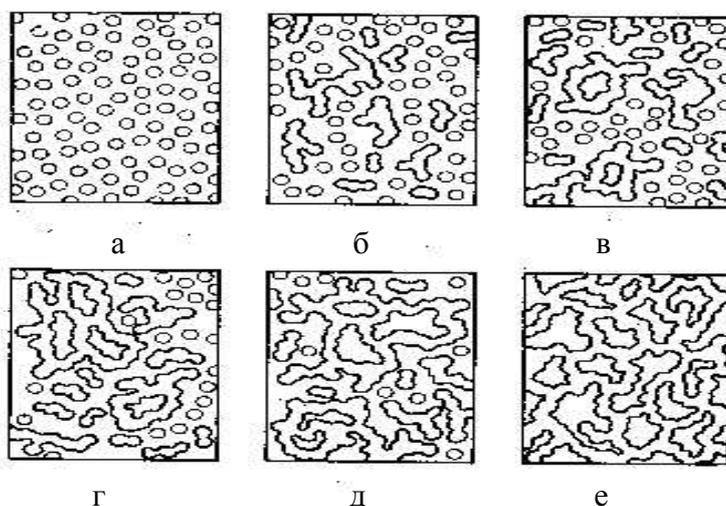


Рисунок 16 – Стадии гелеобразования в растворах коллоидного кремнезема по Айлеру: а – исходное состояние; б – начало агрегации частиц; в – образование областей микрогеля; г, д – увеличение областей микрогеля; е – образование непрерывной сетки геля

Процессы гелеобразования можно многократно ускорить, добавляя в золь кремнезема электролиты (кислоты, соли, щелочи) и другие вещества, дестабилизирующие двойной электрический слой вокруг частиц SiO₂. Вследствие этого частицы могут фиксироваться друг относительно друга на расстояниях, достаточных для проявления межмолекулярных сил притяжения и образования силоксановых связей.

4.2. Полисиликатные растворы

Как уже отмечалось, устойчивые силикатные растворы с модулем выше 4 – полисиликаты – нельзя получить растворением в воде соответствующих силикатов щелочных металлов. Простой и поэтому наиболее распространенный путь получения полисиликатных растворов заключается во взаимодействии высокоактивных форм кремнезема, например частиц SiO_2 коллоидных размеров, смешивании стабилизированных растворов коллоидного кремнезема (золей) с гидроксидами щелочных металлов или водными растворами щелочных силикатов (жидкими стеклами). Вообще говоря, таким способом можно получать системы практически с любыми значениями $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$, – как выше, так и ниже 4. В этих растворах содержание SiO_2 может составлять 30-50% и более. При молярном отношении $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ менее 3.5-4 образуются растворы, аналогичные жидким стеклам, обладающие стабильными реологическими характеристиками. Состояние раствора с модулем выше 4 зависит от того, какой катион был введен при его приготовлении, и какова его концентрация. Разбавленные растворы, и в особенности – растворы полисиликатов лития, сохраняют стабильность длительное время. Вязкость концентрированных растворов полисиликатов натрия и калия быстро возрастает во времени, и они превращаются в гели. В этом состоит важное отличие полисиликатных растворов от жидких стекол (последние застудневают при более высоких концентрациях). Для многих прикладных задач недостаток полисиликатных систем заключается в том, что они не выдерживают длительного хранения. Промышленно выпускаемые растворы полисиликата натрия с модулем порядка 5 и содержанием SiO_2 , не превышающим ~20 мас%, обычно имеют срок хранения до полугода. Более концентрированные растворы превращаются в гели намного быстрее.

Характер процессов, которые происходят при образовании и старении полисиликатных растворов, зависит от силикатного модуля, и их стоит рассмотреть здесь подробнее.

Диаграмма на рисунке 17 представляет состояние систем, образованных из промышленных зелей кремнезема (30-50 мас% SiO_2) и КОН в широком диапазоне значений силикатного модуля, по прошествии нескольких месяцев с момента приготовления. В соответствии с этим рисунком, образуемые системы демонстрируют постепенный переход от твердых коллоидных гелей, непрозрачных коагуляционных структур, к стекловидным гелям-студням и вязким жидкостям.

При старении систем, образуемых смешиванием коллоидного SiO_2 с гидроксидом калия при молярном отношении $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ в пределах от 4 до 6 (область 3 на рисунке 17), формируются гели, по физическим свойствам соответствующие стеклообразному состоянию. Гели имеют раковистый излом, характерный для стекла, и в зависимости от содержания воды и соотношения $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ могут быть более или менее твердыми, хрупкими; при умеренном нагревании (до 60 °С) несколько размягчаются. Прочность и

твёрдость образуемых гелей тем выше, чем выше в них содержание SiO_2 . Слева эта область граничит с жидкими стеклами (область 4), образующими стекловидные продукты и пленки при более глубоком обезвоживании (область 5).

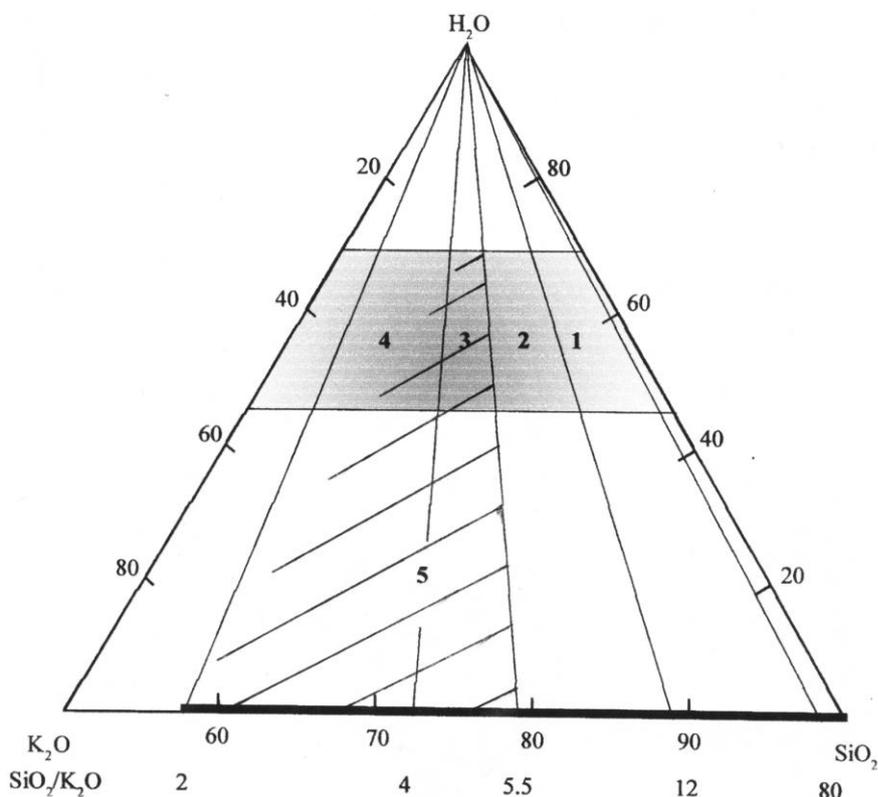


Рисунок 17 – Структуры, образуемые взаимодействием золь кремнезема и KOH : 1 – хрупкие гели из коллоидных частиц SiO_2 , 2 – коагуляционные непрозрачные структуры, 3 – стекловидные полисиликатные студни, 4 – вязкие жидкости (жидкие стекла), 5 – стекловидные гидратированные силикаты.

Жирной линией и штриховкой обозначены области стеклования соответственно в системах $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Область составов в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, получаемых взаимодействием промышленных золь кремнезема и KOH , выделена серым цветом.

В системах этого типа первоначально (после смешивания раствора SiO_2 и KOH) создаются высокие значения pH (до 14), что обеспечивает высокую скорость растворения коллоидных частиц SiO_2 : гидроксид-ион участвует в разрыве силоксановых связей (в соответствии с реакциями 1 и 2) и переводит образующийся низкополимерный кремнезем в раствор в виде остатков низкополимерных и олигомерных поликремниевых кислот. В результате щелочность снижается и стабилизируется в области значений pH порядка 11.5-12; участие ионов OH^- в процессе деполимеризации

коллоидного SiO_2 отчасти компенсируется высвобождением гидроксид-ионов в реакции гидролиза (реакция 2) и при конденсации остатков кремниевых кислот по мере их накопления в растворе (реакция, обратная 1). По Айлеру, растворение кремнезема в водных средах имеет отличную от нуля скорость при рН более 10.7. Таким образом, хотя с понижением активности гидроксид-ионов скорость растворения частиц становится значительно ниже, однако процесс растворения постепенно продолжается вплоть до полного исчезновения дисперсной фазы.

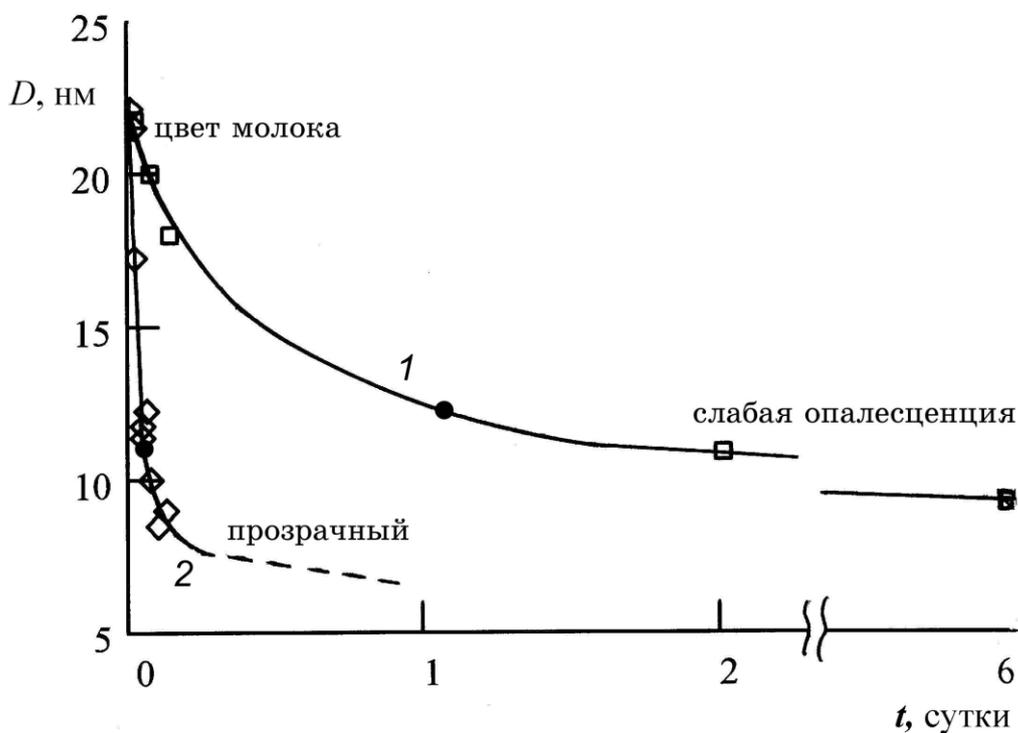


Рисунок 18 – Кинетика изменения размеров коллоидных частиц в полисиликатных растворах, приготовленных из кремнезоля с размерами частиц 22 нм (Ludox CL-X) и хранившихся при температуре 20 (1) и 60 °С (2). Черными кружками обозначены точки гелеобразования.

Как видно из рисунка 18, при обычной температуре наиболее существенные изменения коллоидного состояния SiO_2 в рассматриваемом полисиликатном растворе происходят в течение 1-2 сут, при умеренном нагреве (60 °С) – уже в течение первых нескольких часов, когда скорость растворения частиц наиболее высокая. К этому времени полисиликатные растворы переходят в гелеобразное состояние.

Расчеты с применением формулы (3) показывают, что доля кремнезема, перешедшего с коллоидных частиц в раствор к моменту гелеобразования, составляет порядка 85%. Таким образом, большая часть кремнезема переходит в раствор до его превращения в гель, однако растворение кремнезема постепенно продолжается и на более поздних стадиях.

По мере того, как в растворе увеличивается содержание продуктов деполимеризации коллоидного кремнезема и уменьшается щелочность, возрастает скорость образования вторичных высокополимерных гидратированных форм SiO_2 . Взаимодействие различных по полимерному состоянию гидратированных форм кремнезема между собой приводит к тому, что в полисиликатном растворе начинают развиваться процессы гелеобразования. Через некоторое время после приготовления вязкость раствора возрастает, система теряет текучесть и постепенно застудневает. Точкой гелеобразования считают момент времени, когда мениск перестает смещаться при наклоне емкости с полисиликатным раствором.

Процесс растворения золевых частиц является ключевым в формировании гелей этого типа. В этом случае гелеобразование является следствием формирования гомогенной пространственной структуры из остатков кремниевых кислот различной степени полимерности и обводненности, образуемых при растворении коллоидных частиц SiO_2 в условиях высокой щелочности; эти процессы можно считать аналогичными тем, которые происходят при образовании и стекловании силикатных расплавов. Можно также провести аналогию с застудневанием растворов некоторых органических полимеров, вследствие чего гели подобного типа было бы более корректно называть студнями.

Образуемые высокополимерные ионы кремниевых кислот и щелочные катионы взаимодействуют между собой опосредованно, через окружающие их гидратные оболочки и прослойки из молекул воды, что приводит к образованию стеклоподобных студней, состояние которых тем в большей степени соответствует твердому телу, чем меньше в них содержится воды. Для систем с фиксированным содержанием воды и различными значениями силикатного модуля выполняется следующая закономерность: чем выше силикатный модуль, тем выше температура стеклования. При фиксированном значении силикатного модуля повышение содержания воды приводит к снижению температуры стеклования системы. Эти закономерности находятся в полном соответствии с тем, насколько сложен полимерный состав кремнекислородных фрагментов и насколько велико межмолекулярное взаимодействие между этими фрагментами в образуемых системах.

Если системы с модулем порядка 5 легко превращаются в прозрачные студни при содержании воды до 60-70%, системы с модулем ниже 4 (жидкие стекла), обладающие более простым полимерным строением, при такой концентрации сохраняют состояние подвижной или вязкой жидкости вплоть до точки $0\text{ }^\circ\text{C}$. Вблизи этого значения происходит кристаллизация раствора. Очевидно, точка стеклования этих систем должна располагаться в области отрицательных значений температуры. При обычной температуре для перевода в стеклообразное состояние такие системы, приготовленные из коммерческих золь кремнезема, необходимо обезвоживать до содержания воды 30-40 мас% (область 5).

Совершенно иначе развиваются процессы гелеобразования в высокомодульной области. При небольших количествах КОН (когда введение гидроксида калия в коллоидный раствор SiO_2 не приводит к повышению pH всей системы более 12), образуются хрупкие твердые гелеобразные структуры, которые преимущественно остаются коллоидными (область 1 на рисунке 17) и сохраняют оптическую плотность исходных коллоидных растворов. По своей структуре они аналогичны гелям, которые образуются при старении зольей SiO_2 или при их дестабилизации электролитами (раздел 4.1). В данном случае роль КОН сводится в основном к функции добавки-электролита. При смешивании зольей кремнезема с КОН дестабилизация системы и образование геля происходит при мольном отношении $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ менее ~70-90. Снизу область устойчивости гелей этого типа ограничивается значениями мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ порядка 12-25. При таком относительно невысоком содержании КОН создаются условия для медленной коагуляции, при которой новые коллоидные частицы наиболее легко присоединяются к концам цепеобразных фрагментов, то есть в тех местах, где минимален энергетический барьер, обусловленный силами отталкивания. Золь превращается в гель в определенных точках контакта частиц путём формирования бесконечной сетки. В зависимости от мольного отношения SiO_2 к K_2O и температуры время гелеобразования может составлять от нескольких часов до нескольких суток.

Следует отметить, что в промышленности гели кремнезема получают из жидкого стекла, совмещая обе основные стадии – формирование золевых частиц и их объединение в сетчатые структуры (об этом будет говориться в главе 5). Однако некоторые виды силикагелей с относительной невысокой удельной поверхностью получают дестабилизацией и гелеобразованием коммерческих коллоидных растворов SiO_2 .

Водные студни и гели являются термодинамически неустойчивыми, неравновесными, системами. В области значений молярного силикатного модуля 3-12 можно говорить лишь о кинетической устойчивости этих систем, которая быстро уменьшается с возрастанием мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ выше 5. Составы с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ от 6 до 11-12 первоначально образуют прозрачные твердые гели, которые довольно быстро коагулируют (особенно при повышенных температурах) в плотные непрозрачные структуры; в некоторых случаях этот процесс сопровождается синерезисом – усадкой геля с выделением жидкой фазы (область 2). По всей видимости, в указанном диапазоне значений силикатного модуля в растворе появляются определенные полимерные разновидности кремнезема, которые по мере образования постепенно объединяются в крупные плотные агломераты или коагулируют на не полностью растворившихся частицах кремнезема и система теряет прозрачность. В низкомолекулярных водных силикатах высокая щелочность, а следовательно – более простой полимерный состав, являются причиной их высокой устойчивости в отношении коагуляции. При значениях силикатного модуля выше 12, т.е. в системах, в которых растворение коллоидных частиц имеет низкую скорость

или практически не происходит, устойчивость гелей по отношению к коагуляции также возрастает.

Важно понимать, что указанные границы между областями гелеобразования являются весьма условными: переходы от одних структур к другим имеют плавный характер, и вообще говоря, зависят от температуры и возраста системы. Можно говорить лишь о том, какие процессы преобладают при формировании тех или иных гелевых структур.

5 ПРИМЕНЕНИЕ СИЛИКАТНЫХ И КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

В 2000 г. в пяти промышленно развитых регионах мира – США, странах Западной Европы, Японии, Мексике и Канаде – силикатов натрия суммарно было произведено около 3.5 млн. т (в пересчете на безводное вещество), более дорогостоящих силикатов калия – 30000 т.

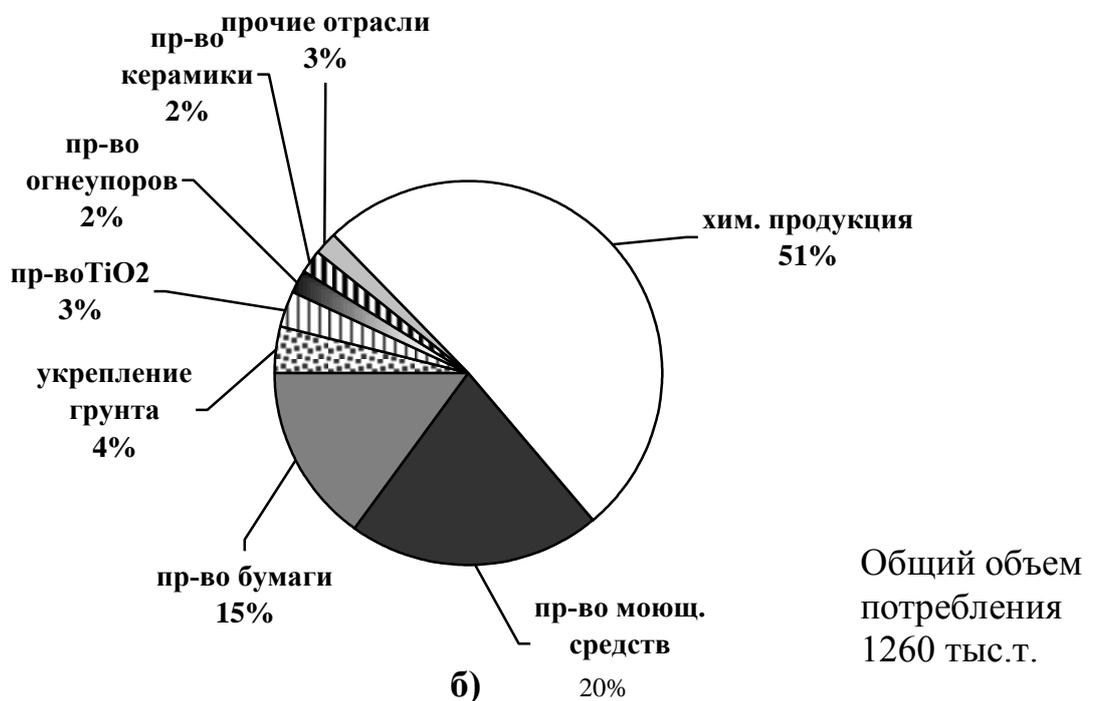
На рисунках 19 и 20 представлены данные о масштабах использования силикатов натрия в США и странах Западной Европы. Как видно из рисунков, основная часть производимых силикатов (около 60%) используется химической промышленностью в качестве источника SiO_2 для производства важнейших кремнеземсодержащих продуктов: силикагелей, цеолитов, тонкодисперсных видов кремнезёма и других веществ. Остальное количество находит прямое применение в производстве многих важных материалов (например, бумаги), и входит в состав различной продукции бытового и промышленного назначения (моющие и чистящие средства, стиральные порошки).

Широкое применение силикатных растворов в составе моющих средств (стиральных порошков, средств для мытья посуды и т.д.) обусловлено их способностью диспергировать и эмульгировать частицы загрязнений, т.е. переводить их с поверхности субстрата в состояние устойчивых водных дисперсий и эмульсий. В таблетированных и гранулированных моющих средствах силикатные растворы выполняют также функцию связующего вещества. В отличие от фосфатов и полифосфатов, силикаты при попадании в природные водоемы не способствуют их зарастанию и цветению. Обнаружено, что силикатная пленка, образуемая на внутренней поверхности стальных деталей водопроводов при контакте с силикатными растворами, обладает антикоррозионными свойствами.

Использование щелочных силикатов в составе моющих средств имеет свою историю. Во второй половине XIX в., в период гражданской войны в США между Севером и Югом, в Северных штатах возник дефицит канифоли – в то время одного из основных компонентов мыла. Поисковые работы, предпринятые с целью ее замены, привели к возможности использовать вместо канифоли жидкое стекло. Для производства жидкого стекла было создано несколько компаний; одна из них – PQ Corporation – существует и поныне, став мировым лидером по производству водорастворимых силикатов.



а)



б)

Рисунок 19 - Потребление силикатов натрия в США (а) и в странах Западной Европы (б) в 2000 г.

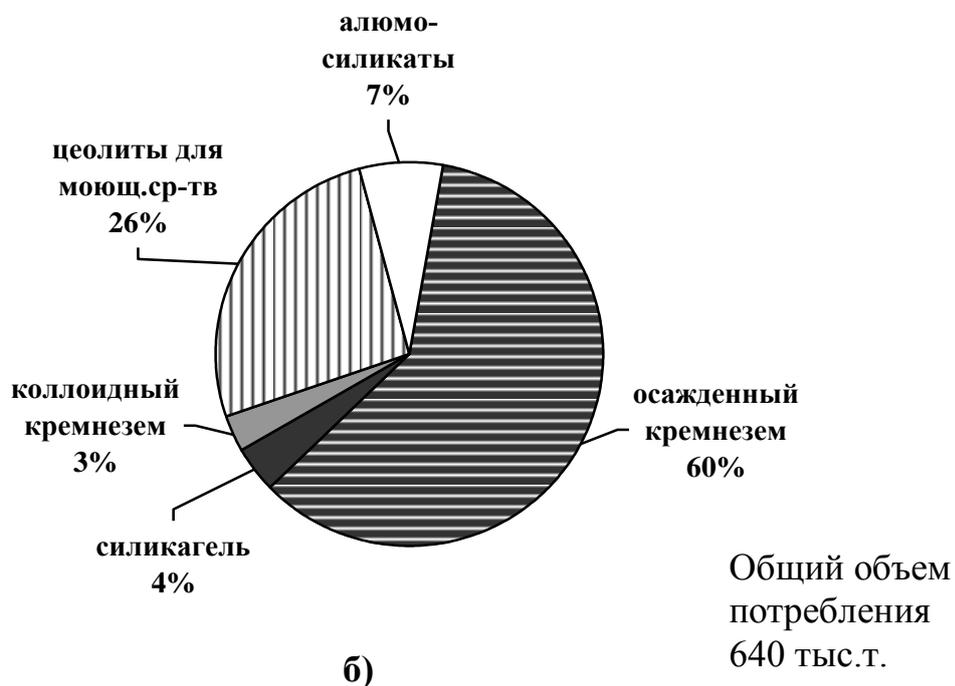
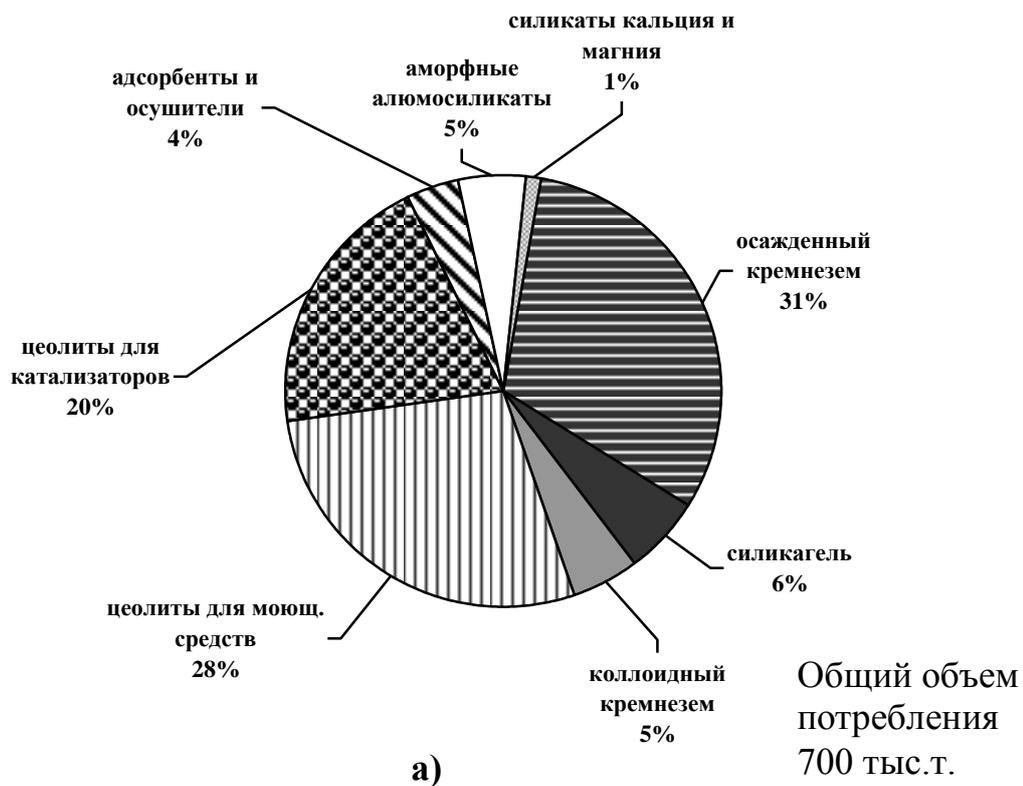


Рисунок 20 - Потребление силикатов натрия химической промышленностью в США (а) и в странах Западной Европы (б) в 2000г.

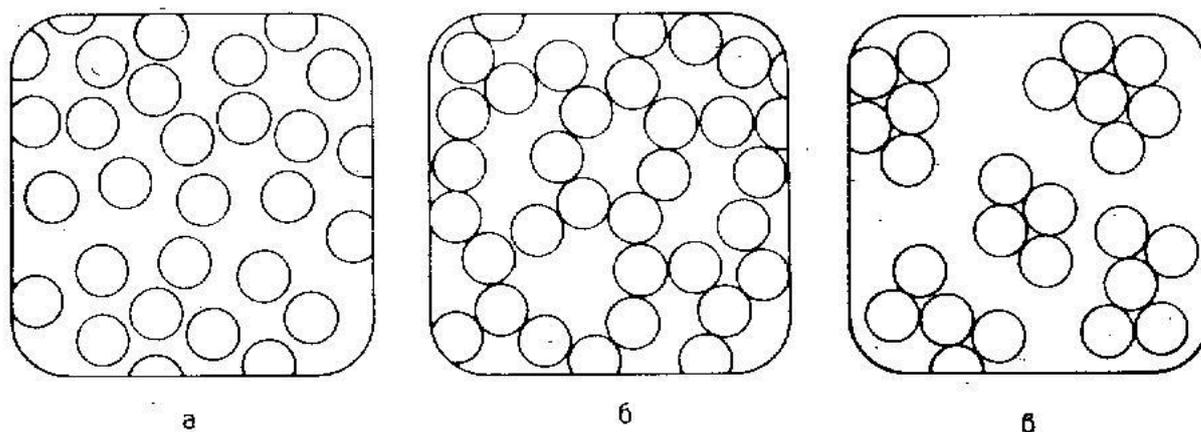
Жидкие стекла являются эффективными дефлокулянтами, иначе говоря, в водных дисперсных системах они способны пептизировать крупные механические агломераты в мелкие частицы и таким образом снижать вязкость некоторых суспензий. Это находит применение в добыче каолиновых глин, в производстве керамических изделий, кирпичном

производстве, в процессах флотации, в бумагоделательном производстве, в том числе при вторичной переработке бумаги.

В производстве бумажной продукции основная доля жидкого стекла расходуется в процессе отбеливания бумажной массы пероксидным способом, выполняя функцию стабилизатора пероксида водорода, диспергатора и дефлокулянта.

В качестве дефлокулянтов растворы силикатов натрия или калия широко используются при бурении нефтеносных и газовых скважин в составе буровых растворов. И в зарубежной, и в отечественной нефтегазодобывающей отрасли разработан целый спектр эффективных и экологически безопасных буровых растворов на основе жидкого стекла.

В химической промышленности растворы силикатов натрия являются основным сырьем для производства силикагелей и порошков кремнезема. Как уже говорилось, в водных растворах поликонденсация силикатных ионов приводит к формированию частиц SiO_2 нанодисперсных размеров (рисунок 21,а); в кислой среде такие первично сформированные частицы объединяются в разветвленные цепочки, которые образуют сетку геля, пронизывающую водную фазу по всему объему (рисунок 21,б). В слабощелочной среде и в присутствии электролитов частицы SiO_2 объединяются в слабосвязанные между собой агрегаты, образуя рыхлые осадки (рисунок 21,в).



а) золь из коллоидных частиц; б) образование геля; в) коагуляция с образованием осадка

Рисунок 21 – Способы агрегации коллоидных частиц

В промышленности кремнегели получают смешиванием концентрированных силикатных растворов с избытком кислоты, последующей промывкой и высушиванием геля. Разработано большое число способов подкисления и гелеобразования растворов, получаемых из растворимых силикатов. В зависимости от особенностей технологии, получают силикагели, различные по структуре и свойствам.

Как уже отмечалось, некоторые виды силикагелей могут быть сформированы из плотных безводных частиц SiO_2 крупных размеров

дестабилизацией коллоидных растворов кремнезема с размерами частиц 10-50 нм.

В том случае, если коллоидные частицы собираются (коагулируют) в рыхлые агрегаты, которые, в отличие от гелей, не имеют общих точек срастания, то после промывки и высушивания осадка получают порошки кремнезема (рисунок 21,в). Осаждение кремнезема производят нейтрализацией растворов силиката натрия до слабощелочной среды, способствующей укрупнению частиц, которые затем коагулируют в присутствии соли натрия (образуемой в результате нейтрализации силиката) или при добавлении небольших количеств солей поливалентных металлов, например, кальция. В последнем случае образуются разновидности осажденного кремнезема (тонкодисперсных силикатов кальция), имеющие важное промышленное применение в качестве армирующих наполнителей в пластмассах и эластомерах.

Применение золь кремнезема в промышленности в основном связано с большой удельной поверхностью находящихся в них нанодисперсных частиц SiO_2 (от 100 до 600-700 $\text{м}^2/\text{г}$). Золи широко применяются для получения силикагелей, адсорбентов и катализаторов. В электронной промышленности золи кремнезема используют в качестве абразива для полировки кремниевых пластин; в пищевой отрасли они находят применение для осветления вин и соков. Золи также применяют для повышения коэффициента трения различных материалов (мастики для натирки полов, бумага и бумажная тара, синтетические и натуральные волокна и т.д.).

Практический потенциал полисиликатных растворов изучен в меньшей степени, чем других водных кремнеземсодержащих продуктов. В настоящее время применение полисиликатных растворов в основном обусловлено их вяжущими свойствами, однако их способность образовывать гели и стекловидные продукты также может оказаться востребованной. Уже сейчас, например, эта особенность полисиликатных растворов имеет ключевое значение в некоторых технологиях производства противопожарного стекла. Об этом стоит рассказать подробнее.

Противопожарное стекло представляет собой разновидность многослойного стекла, в котором листы обычного стекла чередуются со слоями специального светопрозрачного заполнителя (рисунок 22). При пожаре ближайšie к источнику возгорания слои заполнителя образуют ячеистый материал с низкой теплопроводностью, затрудняющий передачу тепла в последующие слои. Таким образом, более удаленные от теплового источника слои стекла и заполнителя сохраняют целостность, обеспечивая герметичность конструкции.

Принцип использования полисиликатов в производстве ОС заключается в изготовлении каркаса, состоящего из двух или более листов стекла, расположенных параллельно и отстоящих друг от друга на расстоянии 0.5-2 мм, заполнении промежутков между листами стекла полисиликатным раствором и его отвердевании с образованием гидрогеля. Преимуществом «полисиликатного» способа изготовления ОС является

возможность использовать распространенную и достаточно простую технологию производства многослойного безопасного стекла – триплекса – методом заливки.

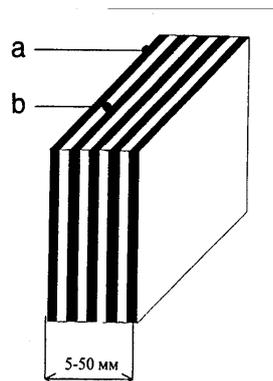


Рисунок 22 - Схематичное устройство огнестойкого стекла
 а – листовое стекло; б – светопрозрачный наполнитель, образующий при пожаре ячеистую теплоизолирующую структуру

5.1 Гидратированные силикаты натрия

Во многих приложениях силикаты натрия или калия удобно использовать не в виде растворов, а в виде твердых порошкообразных или гранулированных гидратов, способных растворяться в воде достаточно быстро при обычных условиях. В технике эти материалы известны как гидратированные силикаты натрия (или калия).

Для получения твердых гидратированных силикатов жидкое стекло с требуемым силикатным модулем высушивают в распылительной башне до остаточного содержания воды 10-20%. В химическом отношении продукты распылительной сушки представляют собой порошки некристаллических (стекловидных) гидратов натриевых или калиевых солей поликремниевых кислот. Поскольку длительность процесса сушки составляет секунды, они до некоторой степени сохраняющую структуру раствора (рисунок 23).

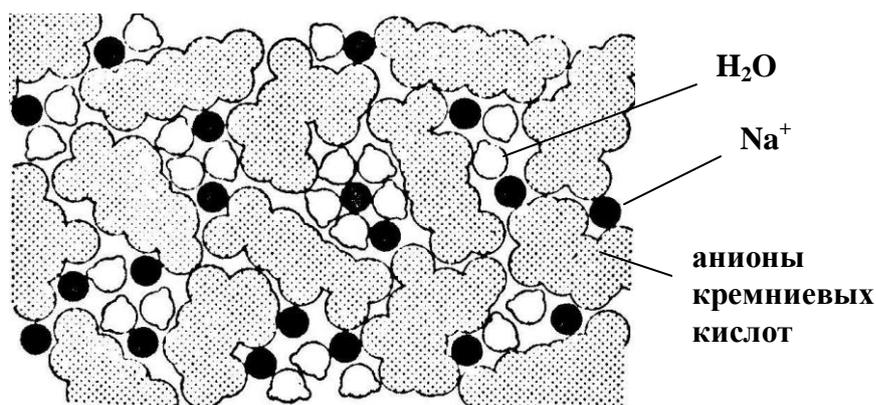


Рисунок 23 – Структура гидратированных щелочных силикатов

Как и в исходном жидком стекле, в твердых гидратированных силикатах присутствуют анионы, состоящие из одного или нескольких кремнекислородных тетраэдров, связанных через кислородный мостик (силоксановая связь). Катионы, удерживаемые около анионов электростатическими силами, окружены гидратными оболочками из молекул воды. Это ослабляет связи катионов с кремнекислородным каркасом и является причиной того, что гидратированный силикат, как правило, легко растворяется.

Области применения гидратированных силикатов натрия и калия представлены на рисунке 24.



Рисунок 24 - Области применения гидратированных порошков силикатов щелочных металлов.

Важнейшим фактором, определяющим эффективность гидратированного силиката, является скорость его растворения в воде, которая зависит от его химического состава (силикатного модуля, содержания в нем гидратной воды), удельной поверхности, температуры воды и других факторов. Иногда в процессе производства продукт модифицируют определенными добавками, влияющими на скорость растворения.

Как и в случае безводного щелочесиликатного (растворимого) стекла, растворение порошков гидратированных силикатов носит инконгруэнтный

характер. По мере перехода твердой фазы в раствор силикатный модуль последнего возрастает и при завершении процесса растворения достигает значения исходного гидросиликата. Водные растворы гидратированных силикатов по своим вяжущим свойствам аналогичны жидкому стеклу. При необходимости из гидратированного силиката можно приготовить жидкое стекло с необходимым модулем и концентрацией непосредственно на месте потребления.

Некоторые виды производимых промышленностью гидратированных силикатов натрия представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Промышленные гидратированные силикаты натрия и калия

Марка продукта	Вид катиона М	Силикатный модуль, SiO ₂ / M ₂ O	SiO ₂ , %	M ₂ O, %	Содержание H ₂ O, %	Размер частиц, не более, мк
G	Na	3.32	61.8	19.2	18.5	150
GD	Na	2.06	54	27	18	150
Kasolv 16	K	2.51	52.8	32.6	14.5	420

СИЛИКАТНЫЕ И КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИЕ РАСТВОРЫ В ВЯЖУЩИХ КОМПОЗИЦИЯХ

Жидкие стекла являются представителями класса вяжущих веществ *воздушного твердения*. Как вяжущие вещества, водные силикаты находят применение в разнообразных практических приложениях, хотя доля их потребления в этом качестве невысока в общем объеме производимых щелочных силикатов (рисунок 25).

Проявление растворами силикатов щелочных металлов вяжущих свойств обусловлено их полимерной природой, способностью при высыхании (обезвоживании) образовывать жесткий полимерный каркас, скрепляющий частицы веществ, наполняющих систему (наполнителей и заполнителей). В результате этих процессов формируется прочный силикатный камень.

В зависимости от области использования вяжущей системы в качестве наполнителей обычно применяют измельченные горные породы, способные придавать образовавшемуся камню или покрытию кислотоупорные или огнеупорные свойства (кислотоупорные и жаростойкие растворы и бетоны), низкую теплопроводность (теплоизоляционные материалы), хорошую укрывистость и нужный цвет (лакокрасочные материалы) и т.д. Следует иметь в виду, что немногие из минеральных компонентов, наполняющих вяжущую систему, являются совершенно инертными по отношению к силикатным растворам.

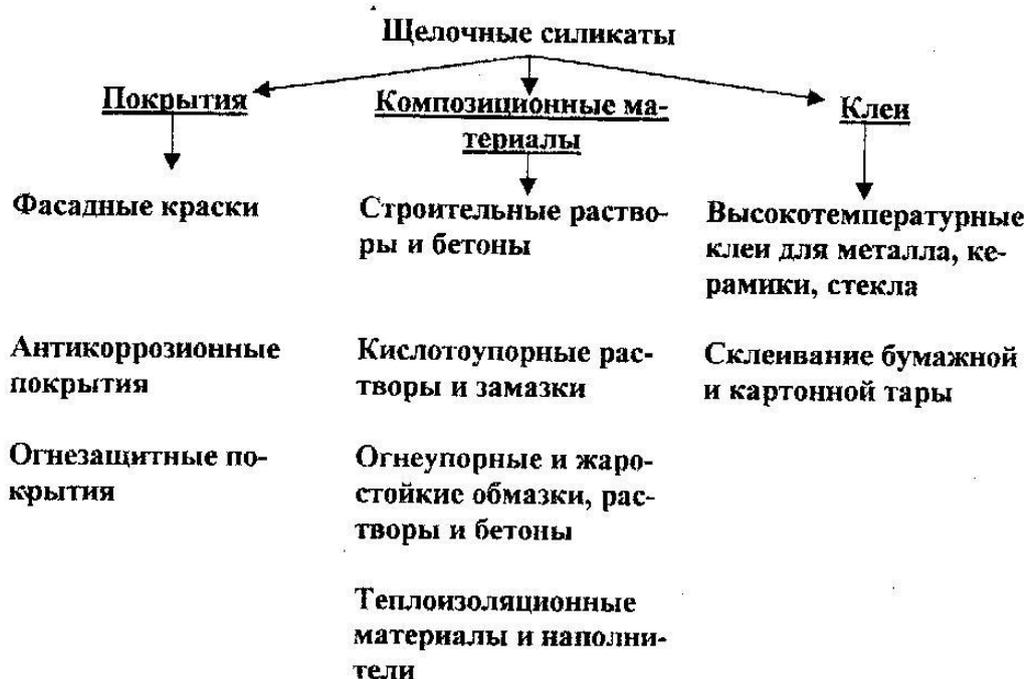
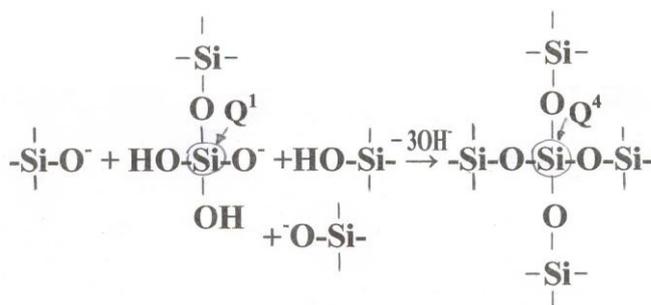


Рисунок 25 – Области применения силикатов щелочных металлов.

При высыхании (отвердевании) жидкостекольной связки происходят процессы, обратные растворению щелочесиликатного стекла в воде (см. реакции 1 и 2), т.е. силикатные ионы объединяются посредством конденсации фрагментов Si-OH и Si-O^- . Следовательно, вяжущие свойства силикатного раствора должны определяться концентрацией находящихся в растворе групп SiO^- и SiOH , которая, в свою очередь, зависит от распределения атомов кремния по типу связности Q . Например, атом кремния типа Q^1 уже содержит одну силоксановую связь Si-O-Si и имеет еще три связи Si-OH или Si-O^- и потенциально способен к образованию трех новых силоксановых связей:



Атомы кремния Q^0 , Q^2 и Q^3 способны принять участие в образовании соответственно четырех, двух и одной силоксановых связей. Структурные единицы Q^4 , не имеющие свободных фрагментов Si-O^- или Si-OH , не участвуют в образовании новых силоксановых связей.

Определив распределение атомов кремния по степени связности (например, при помощи ЯМР спектроскопии), можно рассчитать концентрацию активных групп SiO^- и SiOH . Таким образом было установлено, что активность силикатных растворов в отношении проявления

вяжущих свойств имеет линейную зависимость от суммарной концентрации этих групп $S=[SiO^-]+[SiOH]$ для многих видов минеральных наполнителей (рисунок 26).

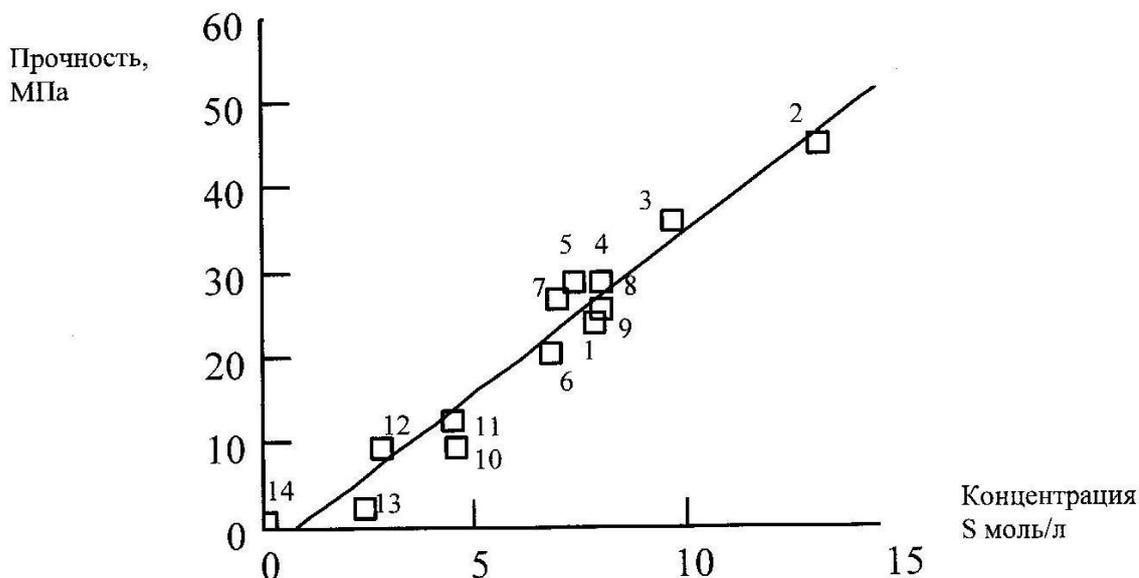


Рисунок 26 – Зависимость прочности силикатного камня от суммарной концентрации групп SiO^- и $SiOH$ (наполнитель – кварцевая мука)

В растворах со значением силикатного модуля выше 2.5 (жидких стеклах и полисиликатных растворах) основной вклад в образование структуры камня вносят атомы кремния со связностью Q^3 - их умеренная реакционная способность компенсируется значительной концентрацией. С увеличением силикатного модуля возрастает доля неактивных атомов кремния Q^4 , что приводит к ухудшению вяжущих свойств. По этой причине в обычных условиях связующая активность снижается в направлении от жидких стекол к высокомодульным растворам.

Поскольку распределение атомов кремния по степени связности не зависит от способа приготовления раствора, вяжущие свойства также мало зависят от того, каким способом раствор был получен, при условии, что он достиг равновесного состояния. Однако время достижения равновесия может быть различным.

Содержание гидратной воды в твердой пленке, оставшейся после высыхания жидкого стекла, находится в равновесии с окружающим воздухом и зависит от его температуры и влажности; при обычных условиях оно заключается в пределах 20-30 мас%. Гидратная вода образует сольватные оболочки вокруг катионов и прослойки между силикатными фрагментами. К гидратной относится также вода, выделяемая при термической конденсации гидроксильных групп. Подобная обводненная структура ослабляет связи катионов с анионным каркасом, вследствие чего отвердевшие материалы, полученные в результате высыхания жидкостекольной связки в обычных условиях, как правило, получают неводостойкими.

Любые сопутствующие высыханию процессы, направленные на снижение концентрации ионов OH^- , будут стимулировать образование силоксановых связей Si-O-Si и образование высокополимерного, нерастворимого в воде кремнегеля (трехмерной кремнеземной сетки).

Содержащийся в воздухе углекислый газ способствует постепенному повышению водостойкости покрытий на жидкостекольной основе, связывая щелочь во влажных условиях в соответствии со следующими реакциями:



После высыхания изделие можно подвергнуть термической обработке при температуре выше $100\text{ }^\circ\text{C}$. В этих условиях удаляется основная часть гидратной воды, происходит дополнительное упрочнение и полимеризация силикатного каркаса, вследствие чего он становится и более водостойким.

Термическое отверждение по чисто техническим причинам можно осуществить далеко не во всех случаях. Более распространено отверждение жидкостекольных вяжущих химическими способами. В качестве отвердителей (ускорителей твердения) обычно используют вещества кислого характера, связывающие гидроксильные ионы и тем самым способствующие образованию высокополимерной структуры, – кислоты, кислотные оксиды, соли, сложные эфиры. При их введении в систему процесс полимеризации идет быстрее и глубже, чем при простом высыхании в естественных условиях. Связывание гидроксид-анионов приводит к увеличению числа силоксановых связей Si-O-Si и в конечном итоге - к образованию высокополимерного нерастворимого кремнегеля.

В сущности, взаимодействие силикатного покрытия с углекислотой воздуха является способом медленного «естественного» отверждения. Однако из-за низкой концентрации углекислоты в атмосфере этот процесс растягивается на достаточно длительный период. В производственных условиях, например, в литейном деле при приготовлении песчаных форм и стержней на щелочесиликатном связующем, для ускорения твердения изделия обдувают газами CO_2 или SO_2 .

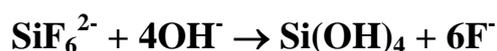
Очевидно, что продувка кислыми газами неэффективна для отверждения массивных изделий с низкой пористостью. В этом случае удобно пользоваться жидкими отвердителями, которые можно вводить в вяжущую систему в качестве компонентов. Обычно в качестве жидких отвердителей используются сложные эфиры органических кислот, гидролизующиеся под действием щелочи жидкого стекла:



Чаще всего используются эфиры этиленгликоля, глицерина и уксусной кислоты различной степени замещения, например, $R=CH_3$, $R'=CH_2CH_2OH$ или $CH_2CH_2OOCCH_3$. Скорость гидролиза, а следовательно – скорость отверждения жидкостекольной связки - зависит от состава эфира. Процесс отверждения можно регулировать достаточно тонко, используя смеси различных эфиров.

Во многих случаях в качестве отвердителей жидкостекольных связующих используются кремнефториды, обычно кремнефторид (гексафторосиликат) натрия Na_2SiF_6 . Последний получил широкое распространение в кислотоупорных цементах, жаростойких бетонах, реставрационных композициях.

Гексафторосиликат-ион не устойчив в щелочной среде, которую имеют водные растворы щелочных силикатов:



Таким образом, при взаимодействии с жидким стеклом кремнефториды не только связывают щелочь, но и выделяют в результате этого взаимодействия дополнительное количество активной кремнекислоты, обладающей вяжущими свойствами.

Способствуют отверждению жидких стекол соединения многовалентных катионов, связывая силикат- и гидроксид-ионы и образуя нерастворимые гетерополимерные структуры, силикаты и гидроксиды. Чаще всего отдается предпочтение соединениям кальция. Например, для укрепления песчаных грунтов под объектами, имеющими историческую или архитектурную ценность, используют метод силикатизации, который заключается в нагнетании в грунт растворов силиката натрия и хлорида кальция. В результате взаимодействия этих соединений в порах грунта образуется гель, состоящий из гидросиликатов кальция. Грунт становится водонепроницаемым, его прочность достигает значений 2-6 МПа.

Жидкие стекла являются ускорителями схватывания и твердения цементных паст и растворных смесей. На практике в цементные композиции силикаты добавляют в тех случаях, когда необходимы очень быстрое (или моментальное) схватывание и быстрый набор начальной прочности (набрызг-бетоны, тампонирующие и штукатурные составы и т.д.).

Время существования цементной композиции в подвижном тиксотропном состоянии, т.е. время, прошедшее с момента приготовления композиции до потери ею подвижности, определяется продолжительностью индукционного периода. По имеющимся представлениям, наступление и продолжительность индукционного периода связаны с сильным пересыщением жидкой фазы цементного раствора кальцием по $Ca(OH)_2$ и замедлением гидратации клинкерных фаз. Присутствие в цементной композиции силиката щелочного металла меняет pH раствора и концентрацию в нем ионов кальция таким образом, что пересыщение по $Ca(OH)_2$ не устанавливается и индукционный период не наступает. Ионы

Ca^{2+} образующиеся в процессе гидратации при взаимодействии клинкерных фаз с водой, связываются силикатными анионами, вводимыми в цементную композицию, с образованием кальциевосиликатного гидрогеля (С-S-H-геля), что приводит к ускоренному формированию структуры камня.

При оштукатуривании специальных сооружений – тоннелей, отстойников, хранилищ – применяют водонепроницаемые (гидроизоляционные) растворы с добавлением растворов силиката калия. Такие растворы готовят, затворяя цементно-песчаную смесь жидким калиевым стеклом определенной плотности. Приготовленная растворная смесь схватывается через 1-5 мин после затворения; затвердевший раствор на жидком стекле образует водонепроницаемую, кислотостойкую штукатурку. Гидроизоляционные штукатурки наносят на обрабатываемую поверхность механизированным способом с использованием штукатурных станций.

На основе растворов силикатов щелочных металлов производят упрочняющие и герметизирующие составы (пропитки) для бетонных поверхностей (в основном промышленных полов). Такие составы повышают химическую стойкость полов, устойчивость к истиранию и твердость. При использовании специальной технологии нанесения силикатной пропитки на бетонную основу обрабатываемая поверхность приобретает характерный глянец.

Силикатные растворы используют в буровых работах в составе цементных композиций для получения быстросхватывающихся тампонирующих смесей, в герметизирующих составах для ликвидации негерметичности резьбовых соединений обсадных труб, а также при централизованном производстве комбинированных силикатных реагентов многофункционального действия для приготовления и обработки буровых технологических жидкостей.

При захоронении радиоактивных и токсичных отходов методом цементирования в цементную композицию вводят щелочные силикаты, которые связывают ионы тяжелых многовалентных элементов в нерастворимые соединения; это позволяет существенно сократить их вымывание из цементной матрицы и уменьшает риск попадания токсичных веществ в грунтовые воды.

Жидкое стекло является вяжущей основой для кислотоупорных композиций и химически стойких бетонов. Широкое распространение получил кислотоупорный кварцевый кремнефторидный цемент, представляющий собой смесь тонкомолотого кварцевого песка и гексафторсиликата натрия Na_2SiF_6 . Для образования кислотостойкого камня такой цемент необходимо смешивать с жидким стеклом. Помимо кварцевого песка тонкомолотыми наполнителями могут служить андезит, базальт, гранит, диабаз и другие горные породы, характеризующиеся кислотостойкостью порядка 95-99.5%.

Кислотоупорные цементы применяют в качестве связующих для укладки штучных химически стойких материалов (кирпича, плитки) при защите корпусов химических аппаратов, а также для изготовления

кислотоупорных растворов и бетонов, стойких к действию большинства минеральных и органических кислот.

Для приготовления растворов и бетонов на основе кислотоупорного цемента в качестве заполнителей применяют крупнозернистый кварцевый песок, щебень из дробленой кислотоупорной керамики и другие материалы. Кислотоупорные бетоны применяются для изготовления кислотостойких полов, междуэтажных перекрытий, фундаментов под кислотохранилища и насосы для перекачки кислот, травильных и электролитных ванн, а также многих других конструкций и аппаратов.

Смеси, состоящие из огнеупорного заполнителя и отвердителя, при смешивании с жидким стеклом образуют камень, устойчивый к температурам до 1000°C и выше; эти системы широко используются в качестве огнеупорных обмазок, для изготовления жаростойких бетонов и штучных жаропрочных изделий. Наряду с тяжелыми жаростойкими бетонами с объемной массой более 1500 кг/м³ на основе жидкого стекла можно получать легкие жаростойкие бетоны: теплоизоляционные, конструкционные, ячеистые.

В качестве заполнителей для жаростойких бетонов на жидком стекле можно использовать шамот, магнезит, керамзит, вермикулит, вспученный перлит, шлаковую пемзу и другие огнеупорные материалы. Наибольшее распространение в практике строительства находит жаростойкий бетон с тонкомолотым шамотом или магнезитом и шамотными заполнителями.

Жаростойкие бетоны на связке из жидкого стекла получили распространение в металлургии для футеровок сталеразливочных ковшей, нагревательных колодцев и коксовых батарей, в сталелитейной промышленности – для футеровки реакторов для регенерации солянокислых растворов, для дожигания дымовых газов, для футеровки вагонеток туннельных печей и ряда других агрегатов. Изделия из бетонов изготавливаются прессованием, трамбованием и литьем.

Жидкие стекла являются основой силикатных лакокрасочных композиций (силикатных красок), применяемых в качестве фасадных отделочных материалов, для создания антикоррозионных и термостойких покрытий по металлу, противопожарных и декоративных покрытий. Силикатные краски представляют собой суспензию щелочестойких пигментов, наполнителей и отвердителей в водном растворе силикатного вяжущего. В качестве последнего чаще всего применяются растворы силиката калия (калиевые жидкие стекла), которые, в отличие от натриевых жидких стекол, не приводят впоследствии к образованию «высолов» на окрашенной поверхности.

Широкое применение силикатных лакокрасочных материалов для противокоррозионной защиты металлов, и прежде всего - стали, обусловлено значительным снижением скорости коррозии в щелочных растворах. Наибольшим эффектом обладают силикатные покрытия, наполненные цинковым порошком. Механизм защиты стали от коррозии с помощью таких покрытий обусловлен образованием гальванического элемента, в котором

цинк, имея более электроотрицательный стандартный потенциал по сравнению со сталью, выступает в качестве анода. В настоящее время цинксодержащие силикатные краски применяются для окраски судов, внутренних поверхностей топливных и газовых цистерн, мостов, дымовых труб.

Силикатные краски широко используются для декоративной отделки фасадов зданий, при реставрации старых каменных сооружений, а также для отделки «под старину» новых каменных строений. Отделка фасадов зданий силикатными красками на основе жидкого калиевого стекла считается наиболее экономичной и долговечной. Опыт показывает, что здания, окрашенные такими красками, не требуют ремонта в течение нескольких десятилетий. Эффективному использованию фасадных силикатных красок в строительстве способствует высокая скорость высыхания, отсутствие запаха, наличие огнезащитных и антисептических свойств, атмосферостойкость, низкая стоимость. Следует отметить, что силикатные краски используются и для внутренних работ.

Литейное производство потребляет силикатные растворы в больших объемах в качестве связующих для изготовления песчаных форм и стержней. В литейном производстве жидкое стекло является самым распространенным связующим. Основными потребителями литых заготовок и деталей являются: машиностроение – 60%, строительство – 20%, металлургия – 15%. В связи с этим, крупные машиностроительные заводы обычно имеют собственные участки по автоклавной разварке силикат-глыбы.

В литейном производстве изделия получают путем заливки расплавленного металла в специально подготовленную форму, полость которой по размерам и конфигурации соответствует изготавливаемым деталям. Наружные очертания отливки определяются полостью формы, а внутренние образуются соответствующими вставками, называемыми стержнями.

Разовые литейные формы изготавливают из формовочной массы, состоящей из огнеупорного наполнителя (обычно кварцевый песок) и связующего. В качестве отвердителей жидкостекольной связки применяют гексафторосиликат натрия, нефелиновый шлак или феррохромовый шлак. Нефелиновый шлак состоит в основном из двухкальциевого силиката $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Двухкальциевый силикат присутствует также в феррохромовом шлаке – отходе ферросплавного производства.

Активно патентуются составы и способы производства теплоизоляционных материалов с применением силикатных связок; при этом минеральная основа может быть представлена разнообразными материалами: вспученными природными и синтетическими материалами (например, вспученный вермикулит или перлитовый песок), поризованными отходами некоторых производств, базальтовым или другим минеральным волокном.

Отечественной промышленностью выпускаются два вида перлитовых изделий на жидком стекле – перлитофосфогелевые и перлитовый легковес.

Перлитофосфогелевые изделия состоят из вспученного перлитового песка (60-70 масс%) и жидкого стекла плотностью 1.3 г/см^3 . В состав смеси

вводят гидрофобизирующую добавку и незначительное количество ортофосфорной кислоты для равномерного твердения изделий. Компоненты перемешивают в растворосмесителе, из полученной полусухой массы формируют изделия прессованием и подвергают их тепловой обработке. Изделия выпускают в виде плит и полуцилиндров.

Перлитовый обжиговый легковес применяют для теплоизоляции энергетического оборудования при температуре теплоизолируемой поверхности 600-700 °С. Технологический процесс изготовления этого материала включает обжиг при 800 °С в туннельной или конвейерной печах.

На основе кварцевого песка, древесных опилок, гексафторосиликата натрия и жидкого стекла можно изготавливать пористый теплоизоляционный и звукоизоляционный материал. Массу, приготовленную из этих компонентов, заливают в формы и после отвердевания сушат при 250-300 °С. В процессе сушки пористость изделий достигает 70% за счет удаления влаги и продуктов частичной сухой перегонки древесины. Таким способом можно изготавливать плиты, секторы, сегменты и другие изделия для теплоизоляции паро-, газо- и нефтепроводов, холодильных камер, перекрытий и перегородок.

На связке из жидкого стекла изготавливают асбестовермикулитовые изделия в виде плит, кирпичей и блоков для изоляции промышленного оборудования при температуре их поверхности не более 900 °С.

Большое значение для развития промышленности водорастворимых силикатов имело изобретение и последовавшее за этим промышленное производство гофрированного картона. Жидкое стекло оказалось практически единственным подходящим клеевым средством, с помощью которого стало возможным поточное механизированное производство гофрокартона и гофротары.

Многие вяжущие силикатные композиции могут быть изготовлены в виде сухих смесей, готовых к применению смешиванием с водой, если в качестве вяжущих веществ использовать порошки гидратированных силикатов натрия или калия. Гидратированные силикаты используются в производстве кислотоупорных и жаростойких составов, строительных растворов, огнеупорных материалов, сварочных электродов и других изделий и композиций. Оптимальные свойства многих разрабатываемых материалов, применяемых в строительстве, могут быть получены на основе натриевых гидросиликатов с модулем 2-3.5.

Кремнезоли используются в промышленности в качестве вяжущих материалов для огнеупорных (высокотемпературных) изделий и покрытий, поскольку содержат практически чистый кремнезем при незначительном количестве щелочных оксидов. В литейном производстве золи SiO_2 применяются при изготовлении огнеупорных изложниц для точного литья. При использовании кремнезольной прочности материалов и изделий на их основе достигается в результате высокотемпературной обработки и происходящих при этом процессов спекания.

По сравнению с кремнезолями полисиликатные растворы обладают более высокой связующей способностью. В промышленности полисиликатные системы применяются в качестве термостойких связующих при изготовлении теплоизоляционных материалов, высокотемпературных покрытий по металлам, в составе жаростойких бетонов и противопожарных красок.

Высокомодульные растворы полисиликатов лития нашли применение в качестве связующего в цинконаполненных антикоррозионных покрытиях (преимущественно в судостроении для защиты корпусов кораблей). Перспективно применение этих систем в качестве связующих в литейном производстве, в производстве огнеупорных материалов, лакокрасочных материалов.

Покрытия на основе литиевосиликатного вяжущего по мере старения приобретают большую водостойкость по сравнению с силикатами натрия и калия. Это достигается не только за счет высокого модуля (низкой щелочности), но и вследствие образования связей Li-O-Si, не способных из-за высокой химической прочности диссоциировать в воде. Водостойкость затвердевшего покрытия возрастает также вследствие его постепенной карбонизации с образованием нерастворимых в воде кремнезема SiO_2 и карбоната лития Li_2CO_3 .

Литература

Основная:

1. Специальные цементы: Учебное пособие для вузов/ Т.В. Кузнецова, М.М. Сычев, А.П. Осокин, и др. – СПб: Стройиздат, 1997. – 314 с.
2. Айлер Р. Химия кремнезема: Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. Ч. 1. – 416 с.
3. Vail J.G., Soluble Silicates (ACS Monograph Series), Vols. 1 and 2, Reinold New York, 1952.
4. Корнеев В.И., Данилов В.В. Жидкое и растворимое стекло. СПб.: Стройиздат, 1996. – 216 с.

Дополнительная:

1. Тотурбиев Б.Д. Строительные материалы на основе силикат-натриевых композиций. М.:Стройиздат, 1988.
2. Субботкин М.И., Курицына Ю.С. Кислотоупорные бетоны и растворы на основе жидкого стекла. – М.: Стройиздат, 1967. – 135 с.
3. Адгезия. Клеи, цементы, припои/ Под ред. Н. Дебройна, Р. Гувинка. Пер. с англ. – М.: Изд.ин.лит., 1954. – 584 с.
4. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 208 с.

Оглавление

Введение.....	3
1 Силикатные и кремнеземсодержащие растворы, выпускаемые промышленностью	4
2 Растворимое стекло	7
3 Жидкое стекло	10
3.1. Технические характеристики жидких стекол	12
3.2 Полимерное состояние силикатных растворов	14
3.3 Значение исследований полимерного состояния SiO ₂ в растворах для практических приложений	22
4 Высокомолекулярные водные силикатные системы	26
4.1 Коллоидные растворы кремнезема	26
4.2 Полисиликатные растворы	30
5 Применение силикатных и кремнеземсодержащих растворов	35
5.1 Гидратированные силикаты натрия	40
6 Силикатные и кремнеземсодержащие растворы в вяжущих композициях	42
Литература	52

Кафедра химической технологии строительных и специальных
вяжущих веществ

Учебное пособие

Силикатные растворы и их применение

Алексей Сергеевич Брыков

Отпечатано с оригинал-макета. Формат 60x90 1/16
Печ.л. 3.3. Тираж 100 экз.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет)

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26