

Аунг Хтут Тху (✉), к. т. н. А. И. Захаров

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

УДК 661:621.742.48

ПОЛУЧЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ СВЯЗКИ ДЛЯ ХОЛОДНОТВЕРДЕЮЩИХ СМЕСЕЙ

Получен раствор силиката натрия (жидкого стекла), используемого в качестве неорганической связки холоднотвердеющих смесей огнеупорных форм для литья металлов. Источником оксида кремния служили отходы получения риса — рисовая шелуха. Рассмотрено несколько способов синтеза жидкого стекла, и приведены их характеристики.

Ключевые слова: жидкое стекло, холоднотвердеющие смеси, неорганическая связка.

ВВЕДЕНИЕ

Холоднотвердеющие смеси широко применяются в производстве форм для литья металлов. Основой для них служит крупнозернистый наполнитель (кварцевый, оливиновый песок, нефелин и др.), связанный неорганической связкой. Несмотря на разработки связок на основе полимеров (эпоксидных, полиэфирных и других смол) для формования большинства изделий применяют растворы жидких натриевых стекол [1–4]. Жидким стеклом называют водные растворы оксида натрия (Na_2SiO_3), имеющие различные соотношения SiO_2 и Na_2O . Различные пропорции между оксидами кремния и натрия, а также концентрации твердого вещества в растворе приводят к получению жидких стекол с различными свойствами, которые имеют промышленное применение от герметика до компонента огнеупоров [5, 6].

Жидкое натриевое стекло представляет собой густую жидкость желтого или серого цвета без механических включений и примесей. Многие направления использования жидкого стекла связаны с его способностью самопроизвольно затвердевать и образовывать искусственный силикатный камень. Уникальным свойством жидкого стекла является его высокая адгезия к подложкам различной химической природы. Жидкое стекло используют в качестве связки для склеивания различных материалов, покрытий и производства композиционных материалов различного назначения [7, 8]. В настоящее время основным источником сырья для водорастворимых силикатов являются минеральные

формы кремнезема (кварц, кварцевый песок), который плавят с содой или сульфатом натрия и углем.

Процесс производства силиката натрия в целом состоит из следующих этапов:

1) кальцинирование смеси карбоната натрия (Na_2CO_3) и природного кварцевого песка (SiO_2) в соответствующих печах при 1200–1400 °С при протекании реакции $\text{Na}_2\text{CO}_3 + n\text{SiO}_2 \rightarrow n\text{SiO}_2\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (где n может быть дробным числом);

2) растворение в воде «твердого стекла», полученного на предыдущем шаге, в реакторе при высоком давлении и температуре;

3) фильтрация в зависимости от желаемой чистоты с получением раствора силиката натрия, или «жидкого стекла», который является прозрачным и слегка вязким;

4) испарение воды из силикатного раствора для производства твердого силиката натрия при необходимости;

5) дополнительная стадия — процесс, основанный на реакции кремнезема с водным гидроксидом натрия в растворителях при высоких давлении и температуре [8, 9].

Ключевым параметром, определяющим свойства растворимых силикатных растворов, является модуль жидкого стекла — молярное соотношение $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$. Типичный диапазон коэффициентов составляет от 1,6 до 3,2.

Процесс синтеза жидкого стекла дорогостоящий из-за потребления энергии от сжигания топлива для достижения высоких температур кальцинирования, а также из-за загрязнения воздуха выбросами, такими как пыль, азот и оксиды серы. Существует также способ, основанный на реакции кремнезема с водным раствором гидроксида натрия в автоклаве при высоких давлении и температуре, без проведения каль-



Аунг Хтут Тху
E-mail: aunghtutthu1991@gmail.com

цинирования [10–12]. Одним из возможных вариантов получения жидкого стекла может быть его синтез с применением отходов получения риса — рисовой шелухи. Синтез жидкого стекла с использованием в качестве источника высокодисперсного кремнезема, получаемого переработкой рисовой шелухи, может быть легче и дешевле, чем описанные выше способы.

Целью работы являлось получение раствора силиката натрия (жидкого стекла) из рисовой шелухи несколькими способами, сравнение характеристик полученного продукта и выбор оптимального способа синтеза.

Рисовые растения поглощают кремнезем в виде растворимой кремнекислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$, которая проникает в корень риса из окружающей почвы. Механизм поглощения и переноса кремния в растении, в результате которого образуется целлюлозно-кремнеземистая композитная мембрана, изучен мало [13–16]. Содержание кремнезема в рисовой шелухе зависит от климата, состава почвы и сорта риса. Вещественный состав рисовой шелухи представлен целлюлозой (примерно 50 %), лигнином (25–30 %) и кремнеземом (15–20 %). Из всего растительного сырья рисовая шелуха наиболее подходит для извлечения кремнезема из-за его высокого содержания в золе (92–97 %). Белый аморфный кремнезем производят путем сжигания этого сырья при низкой температуре. Основные примеси кремнезема, полученного из золы рисовой шелухи, содержащие ионы Na, K и Ca и ряд других, могут быть удалены кислотной обработкой [18, 19].

Известны способы получения водорастворимых силикатов из рисовой шелухи, в которых шелуху или ее золу пропитывают 10–12 % или 1 н. щелочным раствором КОН или NaOH

и нагревают в воздушной среде при 90–150 °C и выше в течение 60–120 мин. Затем остаток шелухи риса прессуют и промывают водой [20, 21]. В некоторых способах для получения раствора силиката натрия рисовую шелуху кратковременно погружают в емкость с раствором NaOH различной концентрации. После нагрева при 100–200 °C в течение 1–8 ч удаляют остатки углерода с помощью фильтровальной бумаги для получения раствора, соответствующего жидкому стеклу с нормируемыми показателями, осадок прессуют и промывают водой [22]. В статье [23] описан способ, в котором рисовую шелуху или ее золу обрабатывают раствором 1 н. гидроксида натрия для извлечения кремнезема. Содержание кремнезема в сырье после обработки определяют гравиметрическим методом.

Общим недостатком методов получения водорастворимых силикатов непосредственно из рисовой шелухи является образование, как правило, цветных растворов, в то время как для многих применений необходимы бесцветные [24, 25].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рисовую шелуху промывали большим количеством водопроводной воды и затем дистиллированной. После сушки для уменьшения количества примесей до незначительных уровней рисовую шелуху обрабатывают соляной кислотой. В результате этого процесса возрастают выход кремнезема в золе рисовой шелухи и его чистота, количество остаточного углерода в золе уменьшается до менее 1 %. На рис. 1 показана общая схема получения жидкого стекла из рисовой шелухи, в том числе из диоксида кремния, полученного термической обработкой рисовой шелухи.

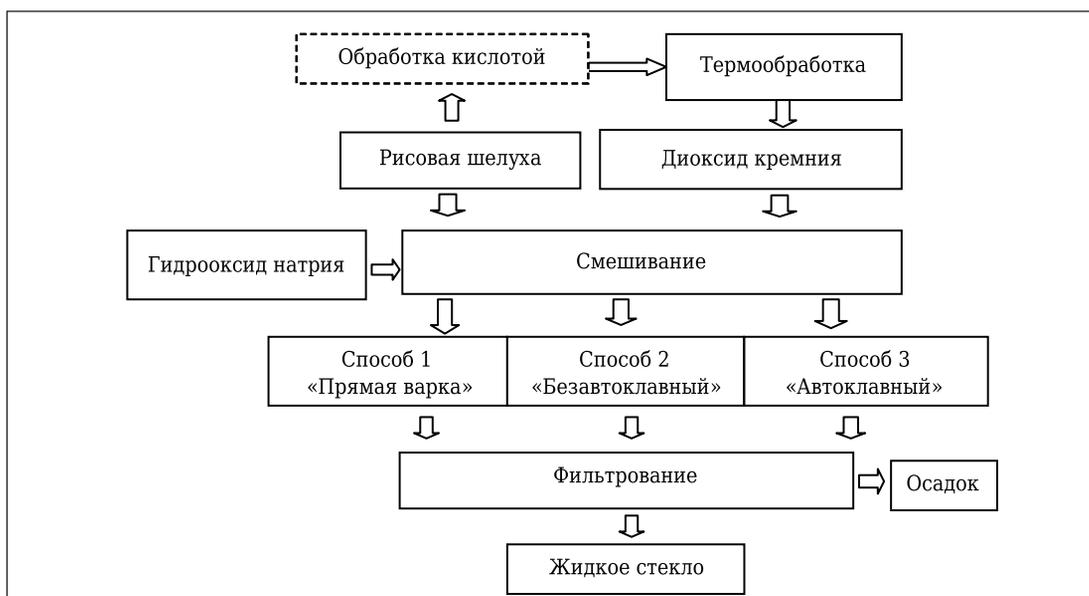


Рис. 1. Схема получения жидкого стекла из рисовой шелухи (пунктиром показана необязательная стадия)

Таблица 1. Сравнение потерь массы рисовой шелухи, обработанной в различных условиях

Условия	Интервал температур, °С	Потери массы, %
ДТА–ТГ, открытый тигель	50–150	5
	150–250	–
	250–400	60
	400–750	18 (17)
ДСК–ТГ, тигель с крышкой, аргон	50–150	5
	150–230	–
	230–350	43
	350–1000	30 (22)

* В скобках указан остаток массы, %.

В качестве исходного сырья в работе была использована шелуха риса из Вьетнама. Часть материала для удаления примесей подвергли кислотной обработке. Для получения диоксида кремния рисовую шелуху подвергли сжиганию в печи электросопротивления с нагревателями из металлических сплавов при 600–800 °С. Выдержка при максимальной температуре составляла 4–6 ч. Зола, образовавшаяся в результате горения, составляла 17–20 % от исходной массы.

Для определения температуры полного сгорания рисовой шелухи проводили дифференциально-термический анализ (ДТА) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) с использованием приборов марки QD-1500 (Paulik-Paulik-Erdey) в интервале температур 25–1000 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин и QD-1500 DSC (Netzsch) в интервале температур 25–1000 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин соответственно (табл. 1). ДТА проводили в открытом тигле, ДСК — в закрытом в атмосфере аргона. Температурные диапазоны экзотермических эффектов и потерь массы значительно отличаются, что указывает на необходимость обеспечения доступа воздуха к образцу для получения кремнезема без остаточного содержания углерода.

Полученную золу рисовой шелухи изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии совмещенной с элементным анализом на микроскопе JSM 6510LV JEOL (рис. 2).

В табл. 2 приведены результаты элементного анализа золы рисовой шелухи, полученной в результате термообработки при 600 °С с выдержкой при максимальной температуре 4 ч.

Далее исходную шелуху и полученную из нее золу использовали для получения жидкого стекла несколькими способами (см. рис. 1): автоклавным, безавтоклавным и прямой варкой в растворе гидроксида натрия.

Получение жидкого стекла из кремнезема рисовой шелухи автоклавным способом

Реакцию между кремнеземом и гидроксидом натрия для получения жидкого стекла проводили в двух типах систем: открытой и закрытой.

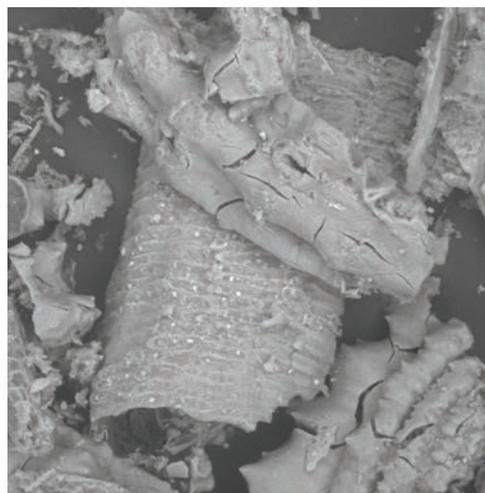


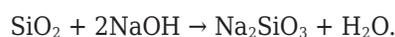
Рис. 2. Частицы золы рисовой шелухи. ×550

Таблица 2. Химический состав золы рисовой шелухи

Элемент	Содержание, %	
	атомных	массовых
C	11,32	8,31
O	63,18	56,03
Mg	0,12	0,07
Mn	0,04	0,02
Fe	0,05	0,03
Al	0,17	0,11
Si	23,65	34,33
S	0,05	0,04
K	1,19	0,88
Ca	0,23	0,16
Сумма	100,00	99,98

В закрытой системе (автоклавный метод) сырье помещали внутрь автоклава из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием внутри при давлении до 8 бар и температуре 100–200 °С. Использовали золу рисовой шелухи, не подвергнутой кислотной обработке. По данным [22, 24], при таком способе синтеза остаток углерода в золе 2–8 % играет роль восстановителя для мультивалентных ионов, что приводит к обесцвечиванию растворов силикатов.

Синтез силиката натрия проводили из смеси золы и водного гидроксида натрия в различных пропорциях для достижения значения модуля кремнезема от 2 до 3,5. Синтез проводили в автоклаве при 170–200 °С и давлении 7,5–8,0 бар в течение 4–8 ч. Синтез протекал по следующей реакции:



После охлаждения автоклава полученный раствор подвергли фильтрации.

Получение жидкого стекла из кремнезема рисовой шелухи безавтоклавным способом

В открытой системе (безавтоклавный метод) реакцию проводили при атмосферном давлении. Для получения высококачественного аморфно-

Таблица 3. Характеристики образцов жидкого стекла, полученных разными способами, и их сравнение с нормативными характеристиками [26]

Показатель	Характеристики жидкого стекла по ГОСТ 13078–81	Результаты синтеза		
		автоклавный способ	безавтоклавный способ	«прямая варка» рисовой шелухи
Внешний вид	Желтая на серо-желтая густая прозрачная жидкость	Серый прозрачный	Прозрачный	Красно-серый
Массовая доля оксида натрия, %	13,5–9,5	13–9,8	13–10	12–10
Массовая доля кремнезема, %	29,5–33,6	28–33,5	26–35	24–30
Плотность, г/см ³	1,26–1,45	1,25–1,45	1,27–1,46	1,07–1,25
Силикатный модуль	2,0–3,5	2,0–3,5	2,0–3,5	Более 1,5

Таблица 4. Параметры синтеза и характеристики жидких стекол, полученных из золы рисовой шелухи

Способ синтеза	Содержание, %, в пересчете на			Параметры синтеза			Выход жидкого стекла, %	Нерастворимый остаток, %
	SiO ₂	Na ₂ O	H ₂ O	температура, °С	давление, бар	время, ч		
Автоклав	30	10–15	60–70	170–200	7,0–8,5	5–8	80–97	3,1–12,6
Безавтоклав	30	10–16	62–72	90–100	–	1,0–1,5	78–94	5,5–13,1

го диоксида кремния из рисовой шелухи проводили предварительную термообработку при 600 °С. Далее порошок гидроксида натрия растворяли в дистиллированной воде и затем медленно добавляли золу. Для получения раствора силиката натрия с модулем 3,0 использовали 30 частей кремнезема золы, 20 частей сухого гидроксида натрия и 50 частей дистиллированной воды. Смесь кипятили в течение 30–60 мин при непрерывном перемешивании. Затем раствор охлаждали и фильтровали.

Получение жидкого стекла прямой варкой рисовой шелухи

Синтез силиката натрия прямой варкой рисовой шелухи осуществляли следующим образом: рисовую шелуху промывали дистиллированной водой и сушили при 150 °С в течение 30 мин, далее обрабатывали 1 н. раствором соляной кислоты при 100 °С в течение 60 мин, затем снова промывали горячей дистиллированной водой и сушили. Высушенные образцы погружали в колбу с 12 % раствором NaOH, перемешивали при 90–100 °С в течение 60–90 мин. После охлаждения раствор фильтровали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были созданы условия для производства жидкого стекла из рисовой шелухи (и ее золы) с

использованием автоклавного метода и безавтоклавного метода, соответствующие используемым в промышленности. В табл. 3 приведены некоторые характеристики полученных разными способами стекол.

Способом прямой варки не удалось получить высокомолекулярное стекло, отмечалась небольшая плотность раствора. Выпаривание раствора для повышения характеристик полученного продукта не проводили ввиду его нерациональности. Кроме того, этим способом невозможно получить бесцветные растворы силикатов, поэтому для уточнения области его применения необходимо провести дополнительные эксперименты.

В табл. 4 приведены параметры синтеза и сравнительные характеристики жидких стекол, полученных с применением золы в автоклаве и без него. Эти способы характеризуются высоким выходом продукта и уверенным достижением его нормативных показателей. В зависимости от параметров синтеза количество образуемого нерастворимого осадка значительно колеблется.

Сравнение различных способов синтеза жидкого стекла из рисовой шелухи показало, что наиболее рациональным способом синтеза является безавтоклавный, позволяющий за короткое время получить продукт, который может быть использован для изготовления холоднотвердеющих смесей.

Библиографический список

1. Дружеский, М. А. Опыт применения оливинового песка в качестве наполнителя для облицовочных смесей / М. А. Дружеский, Ю. Д. Константинов, И. И. Матюшев [и др.] // Литейное производство. — 2013. — № 3. — С. 5–8.
2. Щетинин, А. А. Преимущества и перспективы применения холоднотвердеющих смесей при изготовлении ответственных и высоконагруженных отливок для авиационной промышленности / А. А. Щетинин, В. А. Ам-

- мер // Вестник Воронежского государственного технического университета. — 2011. — Т. 7, № 112. — С. 68–70.
3. Илларионов, И. Е. Жидкостекольные смеси, отверждаемые продувкой углекислым газом / И. Е. Илларионов, Н. В. Петрова // Труды Нижегородского государственного технического университета им. Р. Е. Алексеева. — № 2 (87). — С. 208–212.
4. Нефёдов, К. Е. Разработка и исследование рецептур жидкостекольных формовочных и стержневых

- смесей с микродобавками ультрадисперсного пироуглерода (УДП) / К. Е. Нефёдов : автореф. канд. техн. наук 05.16.04. — Барнаул, 2004. — С. 5–11.
5. **Григорьев, П. Н.** Растворимое стекло (получение, свойства и применение) / П. Н. Григорьев, М. А. Матвеев. — М. : Государственное издательство литературы по строительным материалам, 1956. — С. 183–219.
6. **Zemnukhova L. A.** Study by X-ray photoelectron spectroscopy of rice husk and the products of its processing / L. A. Zemnukhova, Y. M. Nikolenko // Russian Journal of General Chemistry. — 2011. — Vol. 81, № 4. — С. 694–700.
7. **Chen, X. G.** Thermal destruction of rice hull in air and nitrogen / X. G. Chen, P. P. Zhang, L. Zhang // J. Therm. Anal. Calorim. — 2011. — Vol. 104, № 3. — С. 1055–1062.
8. **Greenwood, Norman N.** Chemistry of the Elements ; 2nd edition / Norman N. Greenwood, A. Earnshaw. — Oxford : Butterworth-Heinemann, 1997. — P. 328–366.
9. **Iler, Ralph K.** The Chemistry of silica, solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry / Ralph K. Iler. — New York : John Wiley & Sons, 1978. — P. 117–164.
10. **Patent MY-136715-A, Malaysia.** Production of silica from biogenic material / Adam K. H., Fua H. A., 2008.
11. **Bryant, R.** Genetic variation and association mapping of silica concentration in rice hulls using a germplasm collection / R. Bryant, A. Proctor, M. Hawkrigde [et al.] // Genetica. — 2011. — Vol. 139, № 11/12. — P. 1383–1398.
12. **Park, B. D.** Characterization of anatomical features and silica distribution in rice husk using microscopic and micro-analytical techniques / B. D. Park, S. G. Wi, K. H. Lee [et al.] // Biomass & Bioenergy. — 2003. — Vol. 25, № 3. — P. 319–327.
13. **Edson, L. F.** Conversion of rice hull ash into soluble sodium silicate / L. F. Edson, E. Gratieri, L. H. de Oliveira, S. L. Jahn // Materials Research. — 2006. — Vol. 9, № 3. — P. 335–338.
14. **Mohamed, M.** Rice husk ash as a renewable source for the production of zeolite NaY and its characterization / M. Mohamed, I. A. Mkhallida, M. A. Barakat // Arabian Journal of Chemistry. — 2015. — Vol. 8, № 1. — P. 48–53.
15. **Холомейдик, А. Н.** Получение, состав и свойства кремний- и углеродсодержащих продуктов переработки плодовых оболочек риса / А. Н. Холомейдик : дис. ... канд хим. наук : 02.00.01. — Владивосток, 2016. — С. 24–28.
16. **Feg-Wen, C.** Ethanol dehydrogenation over copper catalysts on rice husk ash prepared by ion exchange / C. Feg-Wen, Hsien-Chang Yang, L. Selva Roselin, Wen-Yao Kuo // Applied Catalysis A: General. — 2006. — Vol. 304, № 10. — P. 30–39.
17. **Pat. 3511601, US.** Process for densifying rice hulls / Bieler Barrie H. ; опубл. 12.05.70.
18. **Pat. 6638354, US.** Precipitated silicas, silica gels with and free of deposited carbon from caustic biomass ash solutions and processes / Stephens Douglas K., Wellen Clyde W., Smith Jeffrey B., Kubiak Kenneth F. ; заявл. 30.01.02 ; опубл. 29.05.03.
19. **Geetha, D.** Preparation and characterization of silica material from rice husk ash — an economically viable method / D. Geetha, A. Ananthi, P. S. Ramesh // Chemistry and Materials Research. — 2016. — Vol. 8, № 6. — P. 1–5.
20. **Chandrasekhar, S.** Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk / S. Chandrasekhar, K. G. Satyanarayana, P. N. Pramada // Chem. Inform. — 2004. — Vol. 35, № 6. — P. 40–43.
21. **Alcala, M. D.** Preparation of silica from rice husk / M. D. Alcala, C. Real, J. M. Criado // J. Am. Ceram. Soc. — 1996. — Vol. 79, № 8. — P. 2012–2016.
22. **Suraporniboon, P.** Genetics of silicon content in upland rice under drought condition / P. Suraporniboon, S. Julsrigival, C. Senthong, D. Karladee // SABRAO Journal of Breeding and Genetics. — 2008. — Vol. 40, № 1. — P. 27–35.
23. **Пат. 2106304, Российская Федерация.** Способ получения водорастворимых силикатов из золы рисовой шелухи / Земнухова Л. А., Добржанский В. Г., Сергиенко В. И. ; заявл. 23.09.96 ; опубл. 10.03.98.
24. **Pat. 5000933, US.** Process for hydrothermal production of sodium silicate solutions / Novotny R., Hoff A., Schuertz J. — № 07472980 ; заявл. 31.01.90 ; опубл. 19.03.91.
25. **Пат. 2132817, Российская Федерация.** Способ получения жидкого стекла гидротермальным методом / Ю. В. Пасечников, В. А. Лотов, В. И. Верещагин. — № 98104515/25 ; заявл. 17.02.98 ; опубл. 10.07.99.
26. **ГОСТ 13078–81.** Стекло натриево. Технические условия <http://www.gosthelp.ru/text/gost1307881steklonatrievo.html> ■

Получено 08.12.17

© Аунг Хтут Тху, А. И. Захаров, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

25-й МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ ПО МЕТАСТАБИЛЬНЫМ, АМОΡФНЫМ И НАНОСТРУКТУРНЫМ МАТЕРИАЛАМ

2–6 июля 2018 г. г. Рим, Италия

ISMANAM

Roma 2-6 July 2018

25TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON METASTABLE, AMORPHOUS AND NANOSTRUCTURED MATERIALS

<http://ismanam2018.ism.cnr.it/>