

В. И. БОЛЬШАКОВ, Л. С. САВИН, А. П. ПРИХОДЬКО (ПГАСА, Днепропетровск),
А. Н. ПШИНЬКО (ДИИТ), Ю. Л. САВИН, Т. Н. ДУБОВ, Е. Ю. САВИН (ПГАСА,
Днепропетровск)

НАУЧНО-ТЕХНОЭКОНОМИЧЕСКИЙ ПОДХОД И НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕТИКО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РАЗРАБОТКИ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

У статті запропоновано науково-техно економічний підхід щодо використання техногенних відходів у будівництві. Дано теоретико-експериментальні розробки з кінетики корозії сталі в натрієво-кальцієвих силікатах із заміною аніона кисню на фтор і хлор. В роботі наведено фізико-хімічні принципи створення нового підкласу скла з участю хлорвміщуючих аніонних комплексів.

В статье предложен научно-техноэкономический подход по использованию техногенных отходов в строительстве. Даны теоретико-экспериментальные разработки по кинетике коррозии стали в натриево-кальциевых силикатах с заменой аниона кислорода на фтор и хлор. В работе приведены физико-химические принципы создания нового подкласса стекол с участием хлорсодержащих анионных комплексов.

A new techno-economic approach to the use of technogenic wastes in construction is proposed in this article. The theoretical-and-experimental developments on steel corrosion kinetics in the sodium-calcium silicates with the replacement of oxygen anion on fluorine and chlorine are given. In this study some physico-chemical principles of making a new glass subclass with chlorine-containing anionic complexes are presented.

В последнее время акцентируется внимание на расширение выпуска товаров народного потребления и техники специального назначения, что прямо или косвенно указывает на необходимость развития и совершенствования производства изделий различного назначения в системе «стекло – металл». Естественно, что с ростом производства изделий и товаров санитарно-технического профиля увеличивается потребность в сырьевых материалах. Поэтому немаловажную роль играет изыскание нетрадиционных компонентов из числа попутных продуктов различных отраслей промышленности. Особого внимания заслуживает всестороннее изучение, научное обоснование целесообразности применения в производстве химического, электробытового и социально-бытового оборудования и приборов техногенных материалов цветной металлургии и коксохимической промышленности, которые характеризуются химическим разнообразием и значительным количеством на единицу выпускаемой продукции (0,3 мас. частей отходов).

Исходя из этого, создание малоотходных и безотходных технологий позволяет более полно утилизировать образующиеся в процессе производства вещества и их компо-

зиции. Однако для этого необходимо решить ряд сложных научно-технических проблем, главной из которых является разработка физико-химических основ по вовлечению в производство стеклоизделий и других силикатных материалов многотоннажных отходов цветной металлургии и коксохимии. Таким образом, в настоящее время народно-хозяйственное значение имеет разработка технологий, обеспечивающих рациональное и бережное использование материальных ресурсов с комплексным использованием сырья, способствующего сохранению окружающей природной среды.

Основной целью данной работы является разработка научно-обоснованных положений, обеспечивающих создание материалосберегающей технологии эмалирования стали и изделий. Одновременно народно-хозяйственная потребность исследований по вовлечению в промышленное производство эмалированных изделий новых материалов и композиций вызывается недостатком природного сырья и требованиями экологии. Так, проблемным стал вопрос о замене фтористых соединений в составах стекол другими компонентами. Для интенсификации основных процессов технологии эмалирования стальных изделий и улучшения

качества защитного покрытия одновременно актуальными являются исследования по разработке малоглинистых и безглинистых композиций эмалевых шликеров. Однако в специальной литературе не обнаружено данных по замене состава грунтовых фритт другими галогенами.

В связи с этим для проектирования новых составов стекол, фритт и защитных покрытий на их основе предложены физико-химические принципы по замене одних компонентов другими с учетом диагонального расположения элементов в периодической системе Д. И. Менделеева и особенностей их электронного строения. Для достижения поставленной цели и выполнения намеченных задач проведено аналитическое сопоставление свойств и параметров хлора и фтора по вертикальной гомологии, а хлора с кислородом по диагональной аналогии (рис. 1). Сравнивая электронное строение элементов пары «хлор – фтор» обнаружено существование сходства, состоящего в том, что нейтральные атомы фтора и хлора имеют семь внешних электронов.

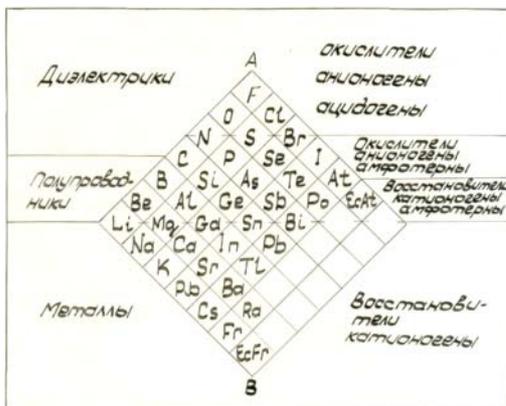


Рис. 1. Характеристика диагональных разрезов системы

Такого рода сходство в типах внешних оболочек атомов обуславливает формальное сходство возможных степеней окисления-восстановления и химических формул. Так, например, для соединений элементов главной подгруппы седьмой группы вертикального столбца характерна первая степень окисления и общая формула всех галогенидов щелочных металлов будет такой $MeГ$, где Me – металл, $Г$ – галоген. Однако такое сходство в ряде случаев является внешним, формальным.

Дальнейшее углубленное изучение выявило, что между атомами хлора и фтора имеется существенное различие. Так, значения ионизационных потенциалов и сродства к электрону у хлора и фтора неодинаковы. Кроме того, во внешней оболочке атома фтора имеется только

одна свободная вакансия, а атом хлора характеризуется незанятой p -вакансией и еще десятью вакансиями с символом $3d$, которые по своей энергии близки к $3p$ -орбиталям. Участие $3d$ -орбиталей в химических связях создает совершенно новую (совсем отсутствующую у фтора) склонность к повышению координационного числа, увеличению степеней окисления и образованию комплексов различных форм (рис.2.).

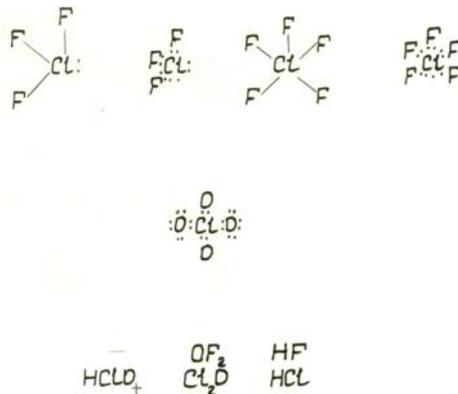


Рис. 2. Участие $3d$ -орбиталей в химических связях при повышении координационного числа, увеличении степеней окисления и образовании комплексов различных форм

При этом происходит как бы два встречных движения электронов: первое от хлора к кислородным лигандам; второе от кислорода к хлору. В результате этого заселение $3d$ -орбиталей становится энергетически выгодным.

Сопоставление элементов по диагонали имеет большое значение, т.к. позволяет осуществить технологически научно-обоснованный выбор соединений для составления новых составов стекол. В самом деле, диагональные аналоги хлор и кислород характеризуются равной энергией разрыва химической связи между водородом и хлором, между водородом и кислородом в молекулах HCl и H_2O (419 Дж/моль). Они образуют соединения с водородом неодинаковые по форме, но с одинаковым выделением энергии при разрыве химической связи из-за того, что в диагональной паре «хлор – кислород» обнаруживается химически-функциональное сходство.

Основываясь на предположениях о целесообразности замены кислорода на галогены с учетом вертикальной гомологии и диагональной аналогии, а также исходя из вскрытой связи между основными внутренними параметрами неорганических веществ, обоснованы физико-химические положения по созданию новых силикатных материалов. Таким образом, изложенными выше теоретическими исследованиями

ми показано, что перспективной научно-методической основой проектирования галогеносодержащих стекол являются системы, которые включают одновременно два и более аниона. В композициях на основе таких систем обеспечивается образование структурных элементов «катион – кислород», «катион – галоген», «галоген – кислород», что предопределяет разнообразие свойств создаваемых стекол, фритт и защитных покрытий по стали.

На основании изучения свойств электронного строения элементов с учетом диагональной аналогии и вертикальной гомологии, синтезированы материалы с заменой аниона кислорода на галоид-ионы и изучены некоторые их свойства: интервал наплавления, растекаемость, температура начала размягчения, химическая стойкость; окислительная и смачивающая способности, поверхностное натяжение, вязкость и кристаллизация расплава, содержащего два аниона; микроструктура твердой фазы и др.

Исследованию подвергались 3-, 4- и 5-компонентные системы, в которых производилась частичная замена аниона кислорода на галоидные ионы путем введения фторидов и хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов вместо углекислых солей натрия и кальция. При этом выявлены стекловидные материалы и спекки. Для стекол, полученных путем замены карбоната натрия и кальция на фториды и хлориды, установлена зависимость: длина капли хлоридных стекол выше фторидных и оксидных. Это коррелируется тем, что размеры анионов растут в ряду, нм:

$$O^{2-} = 1,32; F^{-} = 1,36; Cl^{-} = 1,91 \cdot 10^{-10}$$

Кроме того, экспериментально установленные данные можно объяснить различием внутреннего строения карбонатов и галоидов. Так, у карбоната кальция структура тригональная; у хлорида кальция – линейная, а у фторида кальция – равнобедренный треугольник. Это приводит к тому, что у данных соединений разный запас внутренней энергии и межъядерные расстояния Ме-Г также несходны и находятся в пределах от 0,21 до 0,251 нм.

Результаты экспериментальных исследований коррозии стали 0,8 КП в стеклах пятикомпонентной системы, содержащих анионы фтора и хлора, свидетельствуют (рис. 3) о корреляционном росте потерь массы с увеличением концентрации.

Это объясняется различными значениями стандартных мольных энергий Гиббса, согласно которым галоид-ион выступает в роли мо-

дификаторов кремний-кислородных радикалов.

Одновременно изучено влияние этих ионов на изменение кислородно-основного отношения в расплавах и появления в них структурных новообразований фтора и хлора.

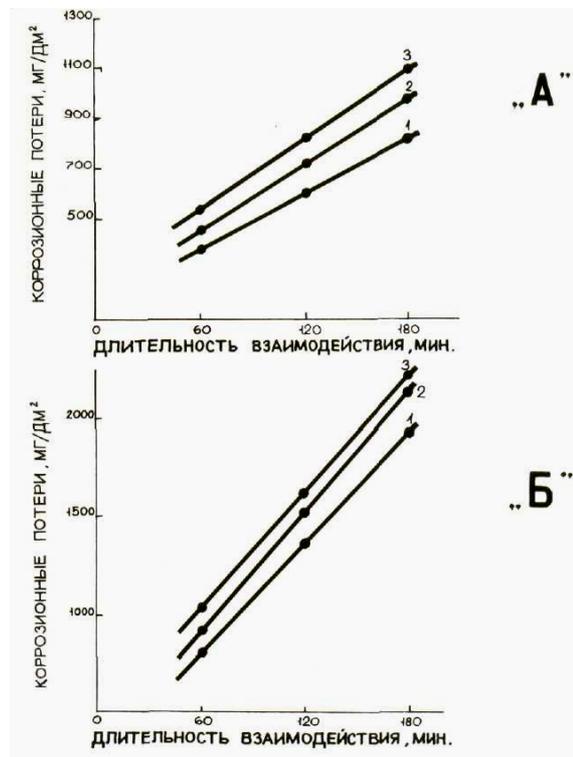


Рис. 3. Кинетика коррозии стали при температуре 1173 °К в расплавах $Na_2O \cdot CaO \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$ «А» и $Na_2O \cdot CaO \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ «Б» с частичной заменой анионов кислорода «1» на фтор «2» и хлор «3»

Для суждения о кислотно-основных свойствах опытных стекол за «стандартное» было взято стекло состава 0,3 Na_2O ; 0,7 SiO_2 . Полученные данные о влиянии галогенидов на изменение равновесных потенциалов представлены на рис. 4., из которого видно, что при введении анионов хлора и фтора положительные значения потенциалов увеличиваются, т.е. активность ионов кислорода уменьшается, а кислотной системы возрастает. Наблюдаемое явление уменьшения активности ионов кислорода с ростом концентрации галоидных ионов вполне удовлетворительно объясняется теорией экранирования Вейля-Беляева, согласно представлениям которой по мере увеличения концентрации ионов фтора и хлора преобладающее влияние на степень связывания начинает оказывать ион кремния как обладающий большой силой поля (1,56). При дальнейшем увеличении концентрации галоид-ионов образуются кремнегалогидкислородные комплексы Si-O-Г, экранирование катиона-стеклообразователя улучшается, а кислотность системы понижается.

Поэтому на кривых 1 и 2 (рис. 4) наблюдается максимум, отражающий изменение равновесных потенциалов от концентрации анионов в стекле. Для уяснения внутреннего строения стекол, полученных в 3-, 4- и 5-компонентных системах при введении анионов хлора и фтора, выполнены ЭМА, ИКС, РФА, ДТА исследования.

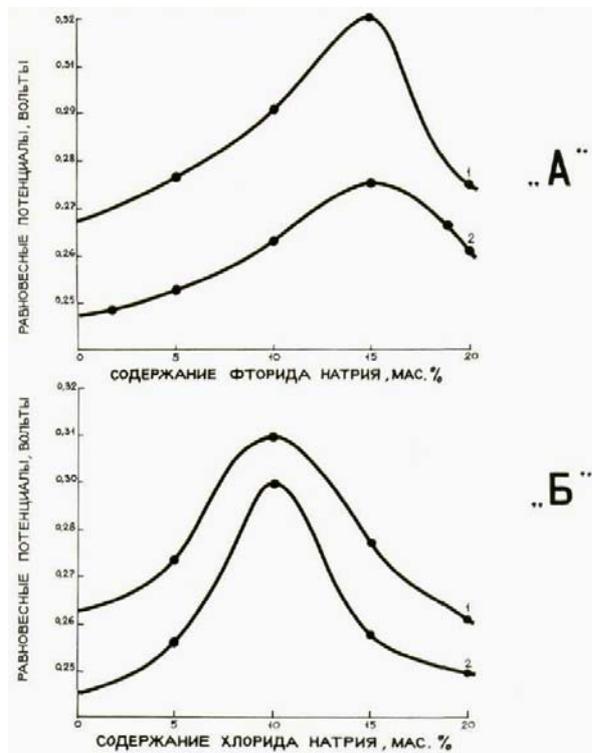


Рис. 4. Влияние фторида «А» и хлорида «Б» натрия на кислотно-основные свойства расплава системы $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ при температурах 1173 °К «1» и 1273 °К «2»

Установлено, что структура стекол изменяется в зависимости как от катионной, так и анионной составляющих, в которых главными структурными мотивами являются кремнекислородные группировки. Выяснено, что изучаемые стекла имеют микрогетерогенную структуру. Размеры неоднородных областей увеличиваются с возрастанием ионного радиуса аниона модификатора. На примере стекол системы $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ показано, что при изменении анионной части в ряду O-F-Cl происходит увеличение областей расслаивания.

Изучение структуры стекол (рис. 5) выявило несовершенный анионный изоморфизм, т.е. наблюдается способность ионов фтора, хлора, кислорода замещать друг друга в структурах с образованием динамических микрогетерогенных фаз переменного состава. Замена одного аниона другим происходит ограниченно, не выявлена строгая закономерность, и соотношения

между ними изменяется в широких пределах. При анионном изоморфизме силикатообразование нестабильно, поэтому образуются самостоятельные фазы (две), четко фиксируемые ЭМА.

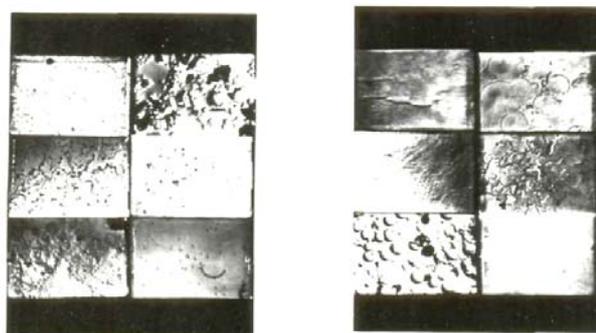


Рис. 5. Микроструктура галогенсодержащих стекол с двумя анионами (химический состав стекол соответствует: $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ с заменой аниона кислорода на галоидные ионы)

Составление опытных рецептов хлорсодержащих грунтовых эмалей основывалось на данных, полученных в результате теоретико-экспериментальных исследований эмалевых стекол. За исходное было взято стекло состава $\text{Na}_2\text{O}\cdot x\text{CaCl}\cdot(1-x)\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, в котором значение x изменялось от 0 до 1, а также промышленные составы грунтов, где оксиды натрия и кальция заменялись на соответствующие хлориды,

В результате выполненных исследований установлено, что хлорид кальция, улучшая смачивающую способность, снижает вязкость, уменьшает температуру начала размягчения, а также вспучивание грунтов при взаимодействии их с железным порошком и способствует выщелачиваемости зерен фритт в воде. С увеличением в многокальциевых грунтах хлорида до 7,5 мас. % поверхностное натяжение расплавов уменьшается.

Таким образом, исследования составов и физико-химических свойств стекол и грунтовых эмалей показало не только возможность, но и целесообразность создания кальцийхлорсодержащих боросиликатных грунтовых фритт. В системах, содержащих несколько анионов, возникают катион-кислородные, катион-галоидные, катион-кислород-хлоридные группировки за счет электростатического взаимодействия катиона-модификатора и катиона-стеклообразователя с анионами. В расплавах стекол имеет место постоянное и динамическое взаимодействие всех ионов, определяемое их размерами, зарядами, прочностью связи, т.е. все ионы участвуют в образовании структуры

стекла. В свете необходимости соблюдения баланса валентности и размеров ионов возможно допустить, что в катион-кислородно-хлоридной упаковке имеются определенные положения, из которых каждое может быть действительно любым представителем той или иной, но вполне определенной группы атомов, взаимозаменяющих друг друга, но сами эти группировки размещены в структуре хаотичным способом. В этом заключается суть подхода к пониманию анионного изоморфизма в опытных стеклах. При этом следует учитывать, что завершенность постройки предстает в термодинамических условиях, резко отличных от ситуации, сопутствующей ее созданию. Данное представление позволяет, наряду с улучшением качества грунтовых стекол, использовать для их изготовления хлорсодержащие отходы, которых ежегодно образуется более 150 тыс. т в твердом состоянии и 12,5 млн м³ жидких (только в титано-магниевого подотрасли).

Для разработки технологии вовлечения хлорсодержащих попутных продуктов в эмалевое производство ранее выполненные теоретико-экспериментальные исследования послужили научно-методической основой их использования при изготовлении галогенсодержащих фритт и малоглинистых шликеров.

Экспериментальные данные, полученные при изучении важнейших свойств опытных стекол (текучести; температуры начала размягчения, ТКЛР, растекаемости расплавов по окисленной поверхности стали и качества грунтового слоя), показали целесообразность применения в эмальпромышленности флюсов, изготовленных на попутных продуктах. Введение 5...10 мас. % одного из пяти синтезированных флюсов на помол борных грунтовых фритт обеспечивает получение качественных покрытий с уменьшением расхода дорогостоящих материалов.

Таким образом, систематическими экспериментально-теоретическими исследованиями свойств боросиликатных стекол, синтезированных с применением отходов, содержащих оксихлориды и гидрооксихлориды железа, титана, магния, кальция, которые ранее в технологии эмалирования стальных изделий не находили квалифицированного использования, показана реальная возможность применения их в определенных количествах для изготовления галогенсодержащих фритт.

Известно, что решающее влияние на качество формирующегося стеклоэмалевого покрытия оказывают обезжиривание и травление поверх-

ности стали. Поэтому возникает необходимость в углубленном изучении физико-химических процессов, протекающих на границе «металл – среда – ПАВ».

Научным обоснованием применения ПАВ при химической подготовке поверхности стали перед эмалированием явилась предложенная концепция, согласно которой органические вещества адсорбируются на границе «металл – раствор» и создают дополнительный барьер на пути переноса заряда и массы. В работе показано, что изменением величины потенциального барьера при введении добавок ПАВ достигается регулирование скорости переноса заряда, степени очистки и микрорельефа поверхности, который впоследствии обуславливает предотвращение диффузии водорода в металл.

На основании проведенных исследований и сравнения эффективности различных ПАВ (анионные и неионогенные) сделан вывод о сущности очищающего действия ПАВ. При этом замечено снижение свободной межфазной энергии на границе загрязненная «поверхность – раствор». Теоретический и экспериментальный материал показывает, что положительное действие ПАВ непосредственно связано с их адсорбцией на эмалируемом металле. Развиваемые положения о влиянии добавок ПАВ в технологии эмалирования позволили решить вопросы теоретического и прикладного значения.

Для совершенствования технологии кислотного травления эмалируемой стали, а также в связи с ориентацией на промежуточные продукты, исследованы отходы коксохимического производства в качестве присадок.

Изучены ПАВ на основе надсмольных вод, типа КХК, органических роданидов, каменноугольной смолы, индолпроизводных, продуктов очистки коксового газа, которые не находили применения в технологии эмалирования стали. Установлено их положительное влияние на качество химической подготовки поверхности стали и формирование эмалевого покрытия с использованием композиций безглинистого шликера на основе галогенсодержащих фритт. Исследование выявило, что микрометрия поверхности стальной подложки зависит от химического состава и структуры металла, природы раствора и вида ПАВ.

Исследование процессов обезжиривания, кислотного травления поверхности эмалируемой стали, а также изучение процесса формирования покрытия привели к физико-химическому обоснованию целесообразности примене-

ния ПАВ в технологии эмалирования стальных изделий. Основываясь на экспериментальных данных (рис. 6), разработаны научные основы выбора ПАВ и определена эффективность их действия в технологии эмалирования металла.

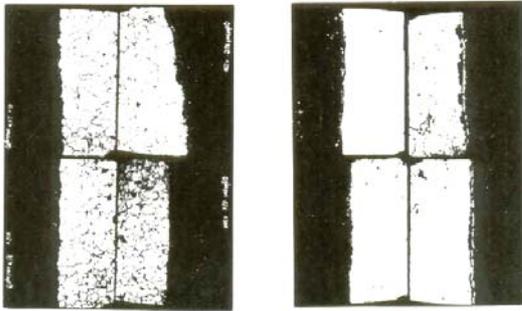


Рис. 6. Межфазная граница «эмаль – металл». 1 – эмаль состава по а.с. № 918279; 2 – по а.с. № 918280; 3 – фритта № 606; 4 – фритта № 203. Предварительная обработка поверхности стали в 15 % растворе серной кислоты с добавкой ПАВ коксохимического производства

При этом установлено, что ПАВ, вводимые в щелочные ванны при обезжиривании или кислые растворы при травлении стали, изменяют микрорельеф поверхности, снижают степень растворения и способствуют минимальному наводороживанию. Одновременно добавки ПАВ обеспечивают дальнейшие процессы формирования качественного грунтового покрытия. Составы стекол, малоглинистых шликеров и ПАВ на основе попутных продуктов коксохимического производства испытаны и внедрены в ряде предприятий, получен экономический эффект в сумме 1,8 млн грн/год.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Разработка состава эмали в системе $R_2O-Z_2O_2-SiO_2$ [Текст] / Л. С. Савин, А. П. Приходько, Ю. Л. Савин // Сб. науч. тр.: Строительство, материаловедение, машиностроение. – Вып. 40. – Д.: ПГАСА, 2007. – С. 17.
2. Физико-химические основы получения эмалей [Текст] / Л. С. Савин, А. П. Приходько, Ю. Л. Савин // Сб. науч. тр.: Строительство, материаловедение, машиностроение. – Вып. 40. – Д.: ПГАСА, 2007. – С. 157.
3. Савин, Л. С. Влияние побочных продуктов титаномагниевого производства на физико-химические свойства эмалевого шликера [Текст] / Л. С. Савин, А. П. Приходько, Ю. Л. Савин // Будівництво: зб. наук. пр. – Вип. 10. – Д., 2002. – С. 3-7.
4. Технично-економічні інтереси і охорона оточуючої середовища [Текст] / Ю. Л. Савин і др. // Строительство, материаловедение, машиностроение: сб. науч. тр. – № 43: Инновационные технологии жизненного цикла объектов жилищно-гражданского, промышленного и транспортного назначения. – Д.: ПГАСА, 2007. – С. 443-445.
5. Емалювання: фрита, шлікер, підготовка поверхні металу, охорона довкілля [Текст] : монографія / Л. С. Савін та ін. – Д.: Вид-во Дніпропетр. нац. ун-ту заліз. трансп. ім. акад. В. Лазаряна, 2008. – 336 с.

Поступила в редакцию 17.09.2009.

Принята к печати 25.09.2009.