

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

Кафедра материаловедения и технологии машиностроения

СОЗДАНИЕ ТЕРМОУСТОЙЧИВЫХ
КАЛЬЦИЙ-ОРГАНИЧЕСКИХ
ПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Методические указания
к практическим занятиям
по новым конструкционным материалам

Санкт-Петербург

2017

УДК 678-036(07)

Создание термоустойчивых кальций-органических полимерных соединений: методические указания к практическим занятиям по новым конструкционным материалам /сост.: А.В. Гропянов, Н.Н. Ситов, М.Н. Жукова; ВШТЭ СПбГУПТД. - СПб., 2017. -11 с.

Методические указания предназначены для самостоятельной подготовки студентов к практическим занятиям. Для магистров направления 15.04.02 всех форм обучения.

Рецензент: зам. директора института безотрывных форм обучения ВШТЭ СПбГУПТД, канд. техн. наук, доцент В.О. Варганов.

Подготовлены и рекомендованы к печати кафедрой материаловедения и технологии машиностроения Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна (протокол №6 от 06.02.2017).

Утверждены к изданию методической комиссией института технологии ВШТЭ СПбГУПТД (протокол №4 от 27.03.2017).

Учебное издание

Антон Васильевич Гропянов
Николай Николаевич Ситов
Мария Николаевна Жукова

СОЗДАНИЕ ТЕРМОУСТОЙЧИВЫХ КАЛЬЦИЙ-ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Методические указания
к практическим занятиям
по новым конструкционным материалам**

Редактор и корректор В.А. Басова
Техн. редактор Л.Я. Титова
Компьютерный набор и верстка М.С. Локтевой

Темплан 2017г., поз. 8

Подп. к печати 08.06.2017. Формат 60x84/16. Бумага тип. № 1.

Печать офсетная. Объем 0,75 печ. л.; 0,75 уч. - изд. л.

Тираж 20 экз. Изд. № 8. Цена "С". Заказ №

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД.
198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.

1. Содержание работы, ее цели и задачи

Проблема создания временных связующих для формования и консервации изделий из известки представляется одной из важных и наиболее сложных в технологии керамики и огнеупоров и неразрывно связана с использованием органических соединений. Ее сложность определяется тем, что эти связующие должны не только обеспечивать удовлетворительный ход формования, но и предохранять порошки, формовочные массы, отпрессованные и обожженные изделия от атмосферной гидратации (коррозии), а также не содержать экологически опасных или дурнопахнущих компонентов ни в самих связующих, ни в продуктах их окисления и пиролиза. Кроме того, компоненты связующих должны иметь приемлемую цену (на сегодняшний день стоимость органических связующих на российском рынке колеблется в пределах 15-35 тысяч рублей за тонну) и выпускаться в количествах, обеспечивающих потребности производства известьесодержащих огнеупоров.

Механизм гидратации, точнее гидроксирования, известки состоит в том, что вначале на поверхности CaO очень быстро образуется слой физически адсорбированной влаги, которая постепенно переходит в химически связанную воду, образуя с CaO вначале $\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, а затем портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$, удельный объем которого в полтора раза больше, чем CaO . Под давлением кристаллизации портландита происходит растрескивание и разрушение изделий при хранении или в ходе обжига до 900 – 1000 К.

Исходя из этого:

~в состав связки должен входить компонент, обеспечивающий хорошую адгезию к CaO за счет образования на его поверхности полимерных соединений, которые не растворимы в воде;

~температура начала интенсивного разложения или испарения полученных полимерных соединений должна быть не ниже 700 К, когда

равновесие $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ уже в значительной мере смещено влево;

Поскольку CaO является сильным основанием по отношению к значительному числу веществ, то выбор гидрофобизирующего и полимеризующего компонента связки определяется гидрофобностью, термической стабильностью и минимальной растворимостью в воде его кальциевых солей.

Судя по литературным данным, номенклатура перспективных для использования в качестве кислотсодержащих компонентов (КСК) по отношению к CaO материалов, включая продукты нефте-, угле- и лесохимических производств, а также побочные продукты пищевой, мыловаренной и парфюмерной промышленности, практически не ограничена. Степень кислотности КСК определяется величиной кислотного числа (КЧ), выраженного в миллиграммах KOH , требующихся для нейтрализации по фенолфталеину 1 г КСК. В качестве поверхностно-активных веществ факультативно можно использовать себациновую кислоту, дибутилфталат, которые одновременно могут играть роль и антивспенивателей, и дезодорантов.

В качестве КСК выбраны смоляные и жирные кислоты или их смеси. Их кальциевые соли, с одной стороны, не растворимы в воде, отличаются экологической безопасностью, а другой – хорошей растворимостью в расплавленных высших алканах. Общеизвестен, например, способ получения высокостойких лаков на основе резинатов (солей смоляных кислот) кальция путем варки канифоли с CaO или $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Однако в данном случае применение канифоли ограничено ее высокой стоимостью. В то же время такие продукты, как талловое масло или “нейтрол”, судя по их составу, вполне пригодны в качестве кислотсодержащего компонента (КСК) связки в производстве известковых, известковопериклазовых и других огнеупоров, содержащих CaO .

Талловое масло – побочный продукт производства целлюлозы по сульфатному методу. Неочищенное (сырое) талловое масло содержит от 4 до 27 % смоляных кислот, в основном терпенового ряда с общей формулой

$C_{20}H_{30}O_2$. Также от 50 до 80 % жирных кислот, насыщенных и ненасыщенных, нормального строения алифатического ряда, от 20 до 27 % нейтральных и неомыляемых веществ, представленных в основном высшими дитерпеновыми спиртами (до 70 – 80 %), ситостерином или стиролом. Термограмма сырого таллового масла производства Светогорского ЦБК приведена на рис.1. Очищенное талловое масло содержит значительно больше смоляных кислот, меньше сульфидов и меркаптанов, количество которых в неочищенном талловом масле составляет от 0,06 до 0,2 %.

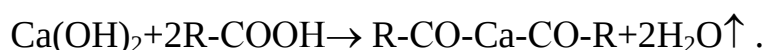
Встречаются следующие типы таллового масла:

1. Масло талловое сырое по ОСТ 81-47-78. Изготавливается из смеси древесины хвойных: 50 – 90 % и лиственных: 10 – 50 % пород. Кислотное число: 145-125 мгКОН/г и содержит: кислот смоляных: 30-20 %, неомыляемых веществ: 18-20 %, воды: менее 2 %. Сумма жирных и смоляных кислот: 90 %. Температура воспламенения: 230 °С.

2. Масло талловое легкое по ТУ 81-05-100-76.

В настоящей работе использовано сырое талловое масло Светогорского ЦБК как наиболее доступное территориально и относительно дешевое. Из рис.1 видно, что окисление таллового масла начинается при 155 °С и завершается при 535 °С. Важно отметить, что кислотсодержащий компонент сам по себе имеет температуру начала окисления выше температуры кипения воды, а его окисление завершается при температурах выше температуры начала разложения портландита на оксид кальция и воду.

В массе, содержащей свободный CaO , при ее перемешивании со связкой, протекают следующие основные химические реакции, сопровождающиеся образованием негидролизующихся солей кальция и выделением воды:



Под $R-COOH$ следует понимать общую формулу одноосновных карбоновых кислот, входящих в кислотсодержащий компонент связки (КСК).

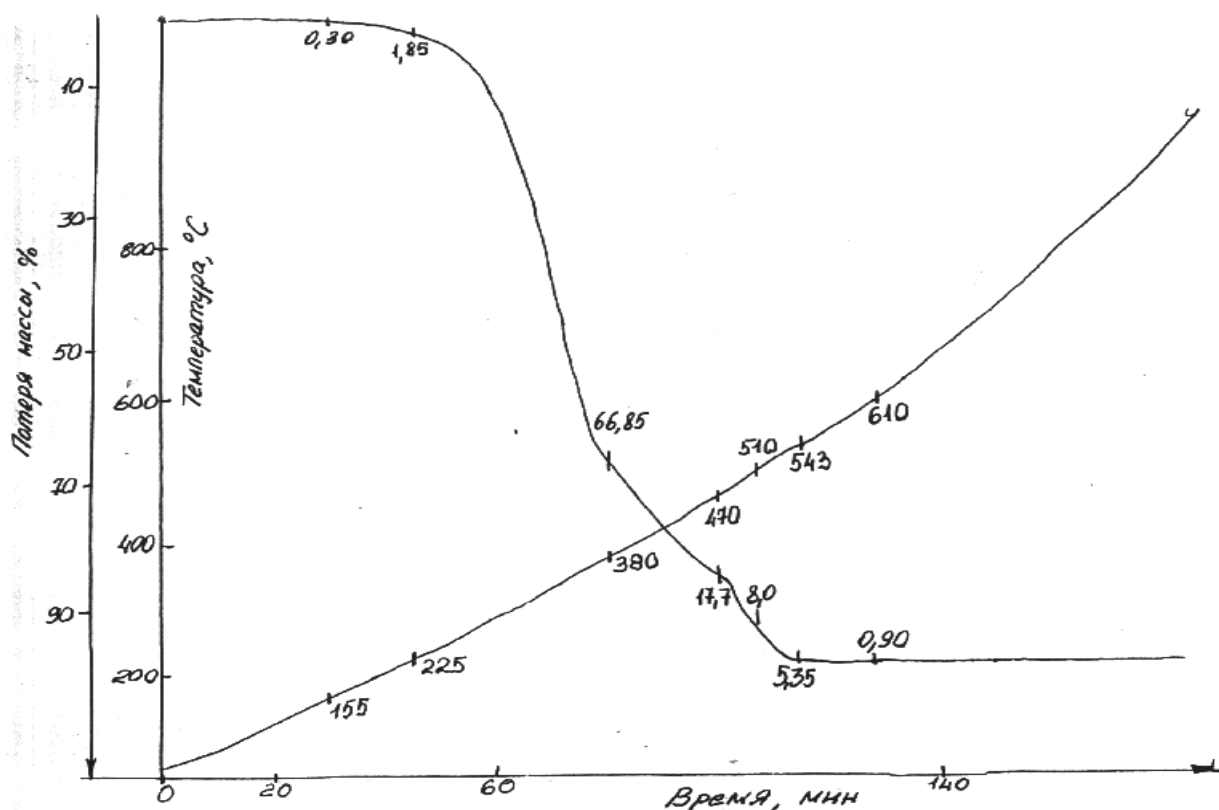


Рис.1. Термограмма (только потеря массы) сырого таллового масла Светогорского ЦБК. Скорость подъема температуры -5 град./мин.

Эти реакции интенсивно протекают при температурах 110 – 120 °С. Проведение этих реакций и, таким образом, образование водонерастворимых солей кальция на поверхности СаО вполне осуществимо в обогреваемых смесителях, например бегункового или фрезерно-лопастного типа. Время протекания реакции составляет от одного до двух часов в зависимости от температуры в смесителе, типа КСК и интенсивности перемешивания.

Наиболее существенным моментом оптимизации состава связки служит определение минимально необходимого количества КСК. Расчет этого количества основан на следующем. На всей доступной для адсорбции поверхности СаО должен образоваться как минимум мономолекулярный слой нерастворимых в воде солей кальция. Если масса всего порошка СаО равна m , а x – доля массы СаО, расположенной на его поверхности, то mx – масса порошка СаО, приходящаяся на его поверхность. Величину x можно подсчитать по формуле $x = S/S_{\max}$, где S – удельная поверхность порошка СаО, определенная экспериментальными адсорбционными методами, а $S_{\max}$ –

удельная поверхность СаО ($\text{м}^2/\text{г}$), когда вся его масса (все молекулы) вынесены на поверхность:

$$S_{\max} = f \rho_K^{-2/3} M^{-1/3} N^{1/3}, \quad (4.1)$$

где f – фактор поверхности; $f = 1-3$; ρ_K – истинная плотность СаО, равная $3,37 \cdot 10^6 - 3,40 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3$; M – молекулярная масса СаО, равная 56,1 г/моль; $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$. Следовательно, $S_{\max}$ СаО составляет 260-300 $\text{м}^2/\text{г}$.

По определению молекулярной массы 56,1г КОН (следует отметить, что молекулярные масс СаО и КОН равны) нейтрализуют одну кислотную группу КСК, а $\text{КЧ} \cdot 10^{-3}$ г КОН, приходящихся на 1 г КСК, может нейтрализовать $\text{КЧ} \cdot 10^{-3}$ кислотных групп также на 1 г КСК. В то же время 56,1г СаО нейтрализуют 2 кислотные группы КСК, поэтому для нейтрализации (образования соли) понадобится $\text{КЧ} \cdot 10^{-3}$ г СаО на 1 г КСК. На нейтрализацию m г СаО потребуется U г КСК. Следовательно, на каждый грамм СаО, расположенного на его поверхности, для нейтрализации потребуется $U/m = u$ г КСК. Переходя к массовым долям (%) и подставляя численные постоянные из выражения (4.1) при $f = 1,0$, получаем

$$X_1 = \frac{U}{1+U} \cdot 100 = \frac{2.082S / \text{КЧ}_1}{1+2.082S / \text{КЧ}_1} \cdot 100, \quad (4.2)$$

где X_1 – массовая доля КСК в порошке или изделии из СаО (%), необходимая для нейтрализации одного молекулярного слоя его поверхности. Из выражения (4.2) видно, что для расчета минимально необходимого количества КСК нужно знать его кислотное число КЧ в миллиграммах КОН на 1 г КСК и удельную поверхность, приходящуюся на СаО.

На рис.2. приведена термограмма синтезируемых в ходе работы таллатов Са. Начало разложения кальциевых солей соответствует 310°C – первый экзоэффект. Ясно видны множественные пики разложения этих солей в температурном интервале $680-750^\circ\text{C}$, что говорит об их достаточно высокой температурной устойчивости.

Последний экзоэффект разложения солей соответствует 757°C , а затем, эндотермическая реакция при $792-807^\circ\text{C}$. На кривой $TГ$ видна площадка «стабильности» в интервале $500-650^\circ\text{C}$.

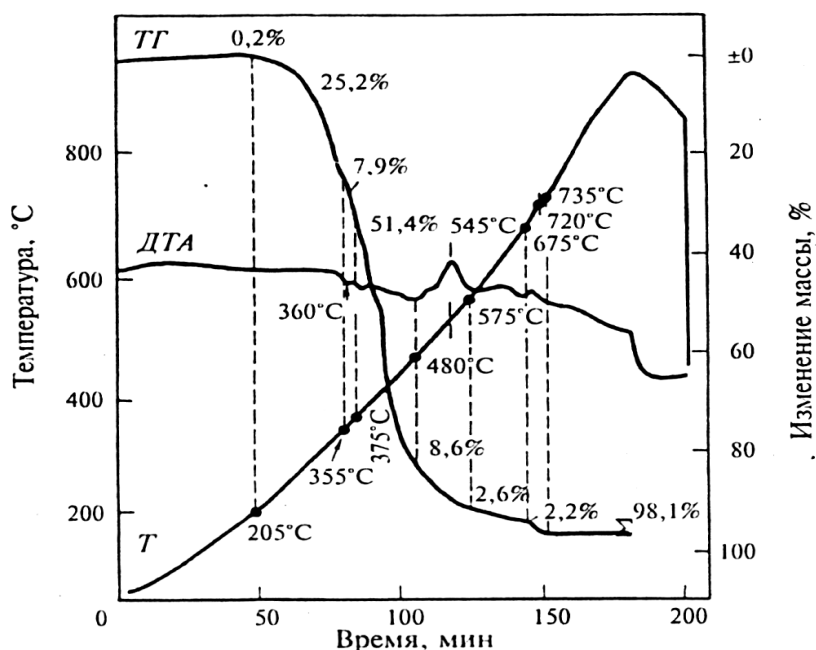


Рис. 2. Термограмма солей Са и талового масла

2. Исходные материалы и оборудование

В работе использовались следующие основные материалы:

1. Плавленный СаО (известь) из мела вскрыши Латненского месторождения огнеупорных глин;
2. Талловое масло СТМ ОСТ 13184 – 89;

В работе применялись следующие стандартные и общепринятые методы исследования:

1. Химический анализ выполнен по ГОСТ 2642.0-2642.14-86.
2. Термографические исследования проводились на дериватографе «Q-1500D» по ГОСТ 8.395-80 (стандарт на условия проведения съемки) и ГОСТ 8.207-76, РД 50-555-85 (стандарт на обработку результатов измерений).
3. Определение кажущейся плотности, открытой и общей пористости, объёмной усадки проводили гидростатическим способом по ГОСТ 2409-80 в керосине с плотностью при 25 °С - 816 кг/м³.

4. Отбор проб исходных материалов и готовых огнеупорных масс выполнялся по ГОСТ 26565-85.
5. Зерновой состав определяли по ГОСТ 27707-88.
6. Транспортирование и хранение опытных изделий выполнялись по ГОСТ 24717-94.

Оборудование для проведения работы:

1. Плитка электрическая с песчаной баней;
2. Тяга;
3. Термометр ртутный с пределом 150 °С;
4. Глазурованная фарфоровая смесительная емкость объемом 0,3 – 0,5 л;
5. Весы технические;
6. Ложка деревянная или стальная;
7. Эксикатор сухой;
8. Эксикатор со 100% -й влажностью.

3. Порядок проведения работы

1. Навеску СаО известного зернового состава в количестве 100 г. помещают в смесительную емкость и прогревают до температуры 120°С.
2. Выдерживают при температуре 120 °С 10-15 мин;
3. Готовят навеску таллового масла в количестве 3-5 мас.% от массы СаО;
4. Производят введение таллового масла.
5. Перемешивание массы проводят в течение 1,5-2 часов при температуре $120 \pm 5^{\circ}\text{C}$ до полного прохождения реакции синтеза на поверхности зерен СаО кальций-органических водонерастворимых соединений и полной отгонки воды, выделяющейся в ходе синтеза.
6. Производят охлаждение готовой массы в смесительной емкости до комнатной температуры.
7. Берут навеску СаО по п.1;
8. Готовую массу с синтезированными таллатами Са и навеску СаО по п.7 помещают в эксикатор со 100%-й влажностью;

9. Производят взвешивание 3 раза через каждые 1-2 суток.

Об удовлетворительном синтезе на поверхности частиц СаО таллатов Са свидетельствует практически полное отсутствие привеса массы с талловым маслом (вызванного гидроксилированием СаО) по сравнению с навеской чистого СаО, который будет интенсивно прибавлять в весе и объеме.

Подтверждение удовлетворительного синтеза можно также получить термоанализом или рентгенографическим анализом.

4. Техника безопасности

В ходе выполнения работы следует соблюдать все нормы и требования техники безопасности и правил эксплуатации при нахождении в химической лаборатории.

Величины ПДК и класс опасности основных веществ, рассматриваемых в настоящей работе, определены в действующей в РФ нормативной документации и приведены ниже в таблице.

Величины ПДК и класс опасности использованных (или возможных к использованию) в работе основных веществ

Наименование вещества	Величина ПДК, мг/м ³	Преимущественное агрегатное состояние в условиях производства	Класс опасности	Особенности действия на организм
Алюминия оксид	6	а	3	Ф
Известняк	6	а	4	Ф
Магнезит	10	а	4	Ф
Доломит	6	а	4	Ф
Керосин (в пересчете на С)	300	п	4	----
Трансформаторное масло, сульфидноспиртовая барда	5	а	4	----
Кислоты органические, содержащиеся в талловом масле	4	а	3	----
Кальция оксид	1	а	2	----
Канифоль (содержит органические кислоты, соответствующие кислотам таллового масла)	4	п+а	3	А

Библиографический список

1. В.М. Гропянов, Г.П. Зайцев, С.С. Семенов. Керамика для машиностроения. - М.: Научтехлитиздат, 2003.
2. Бакунов В.С. Высокотемпературная деформация керамики и огнеупоров . – Уфа: АН РБ, Гилем, 2011.
3. Гропянов А.В. Высокотемпературная керамика на основе металлов элементов 2-й группы: учеб. пособие . – СПб: СПбГТУРП, 2011.

