

Szkła wodne sodowe i potasowe – terazniejszość i nowe wyzwania

Longin OGŁAZA – Zakłady Chemiczne „Rudniki” S.A., Rudniki k/Częstochowy

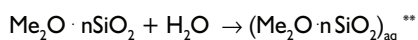
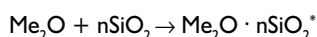
Prosimy cytować jako: CHEMIK 2010, 64, 3, 133-136

Wstęp

Szkłem wodnym nazywa się wodne roztwory krzemianów alkalicznych (litu, sodu, potasu). Często także tę samą nazwę mają stopy krzemianów sodowych i potasowych, które czasami nazywa się szklivem sodowym i szklivem potasowym. Te proste w swym składzie chemicznym krzemiany nie występują w przyrodzie. Są rozpuszczalne w wodzie. W przyrodzie występują natomiast różnorodne formy złożonych krzemianów (ok. 800 minerałów). Są one głównym składnikiem skał skorupy ziemskiej i nie są rozpuszczalne w wodzie. Szkła wodne sodowe i potasowe mają wszechstronne zastosowanie, chociaż wiedza o ich strukturze jest niewielka. Nie są one także często badane, a prace badawcze na temat krzemianów (w roztworach wodnych i w stanie stałym) prowadzi niewiele ośrodków naukowych. W Polsce badania były prowadzone w Instytucie Chemii (Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii) Politechniki Warszawskiej w Płocku [1], Instytucie Chemii Nieorganicznej w Gliwicach [2] i Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej [3]. Badania dotyczące krzemianów (w tym także krzemianu litu) prowadzą oddziały badawcze producentów tych wyrobów, szczególnie pod kątem ich przyszłych zastosowań. Pewne informacje można także uzyskać z opisów patentowych [4]. Dotychczas stosowana definicja szkła wodnego jako stopu krzemianu metalu alkalicznego lub jego roztworu wodnego o stosunku molowym ditlenku krzemu (krzemionki) do tlenku metalu alkalicznego, najczęściej w granicach 2 do 4 [5], powinna być skorygowana, gdyż powszechne są także teraz stabilne szkła wodne o innych zakresach stosunku molowego oraz szkła mieszane (np. sodowo-potasowe). Nie ma też żadnego znaczenia brak możliwości określenia dokładnej daty odkrycia krzemianu sodu lub potasu (literatura podaje różne daty i różnych autorów), ponieważ poszukiwania zastosowania dla krzemianów, wykorzystujące ich specyficzne własności, takie jak silne właściwości buforowe, było przyczyną ich późniejszego, przemysłowego wytwarzania. Znajdując kolejne zastosowania dla krzemianów modyfikowano między innymi skład chemiczny powstałych produktów poprzez zmianę proporcji krzemionki do tlenku alkalicznego. Stosunek SiO_2 do np. Na_2O (jako procent wagowy), tzw. moduł wagowy, pomnożony przez iloraz mas molowych tych tlenków ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,032$) nazywany jest modułem molowym. Dla każdego roztworu szkła wodnego, poza modułem, podaje się także gęstość roztworu w określonej temperaturze, zawartość części nierozpuszczalnych, czasami: lepkość, zawartość Fe_2O_3 , Al_2O_3 .

Metody wytwarzania szkieł wodnych

1. *Metoda wytopu*: obliczoną ilość piasku szklarskiego stapia się w piecu szklarskim z wyliczoną ilością węgla sodu lub potasu. Otrzymuje się stop o właściwościach typowego produktu szklarskiego, który rozpuszcza się w wodzie (często w procesie rozpuszczania w autoklawie). Powstały roztwór krzemianu, to szkło wodne. Istnieją szczegółowe receptury dla wytwarzania różnych rodzajów szkieł, uwzględniające analizy chemiczne stosowanych surowców (piasku i sody). Takie procesy technologiczne można przedstawić ogólnie jako reakcje chemiczne:



* reakcja przebiega w ok. 1400°C (w piecu szklarskim)

** rozpuszczanie prowadzone jest (w zależności od rodzaju Me) w autoklawie pod zwiększonym ciśnieniem (temperatura wrzenia wody jest wtedy wyższa niż 100°C)

W reakcji rozpuszczania można stosować dodawanie wodorotlenku (MeOH), co powoduje obniżenie modułu powstałego szkła.

2. *Metoda mieszania*: polega na intensywnym mieszanii w reaktorze dwóch różnych rodzajów szkieł wodnych (w wyliczonych ilościach), dla szkieł sodowych – z krótkotrwałym doprowadzeniem do wrzenia mieszanych roztworów tych krzemianów. Czas mieszania zależy od rodzaju szkła (jego gęstości i lepkości). Szkła wodne potasowe mieszać trzeba znacznie dłużej unikając jednocześnie ogrzewania do temperatury wrzenia. Proces mieszania służy równocześnie korekcie parametrów fizykochemicznych tych szkieł i wykonywany powinien być przez doświadczonych operatorów. Mieszanie szkieł, to równocześnie ingerencja w ich struktury wewnętrzne, które nie zostały do dzisiaj precyzyjnie określone. W wyniku nielicznych prac badawczych stwierdzono doświadczalnie, że skład molekularny szkła zależy między innymi od: stężenia, modułu, metody otrzymywania stosowanej przez producenta [6]. Nie stosuje się mieszania szkieł pochodzących od różnych producentów (w celu wytworzenia innego szkła). Natomiast praktykowane jest stosowanie jako surowca szkła wodnego pochodzącego od różnych producentów, jeżeli szkła te mają podobny skład.

3. *Metoda hydrotermalnego rozpuszczania piasku*: prowadzona jest w autoklawach lub reaktorach ciśnieniowych (pod znacznie większym ciśnieniem niż rozpuszczanie odpowiedniego szkliva, a więc także w wyższej temperaturze). Surowcami jest piasek (o odpowiedniej czystości) o wysokiej zawartości SiO_2 , ług sodowy lub potasowy i woda, częściowo pochodząca z pary wodnej, która jest wykorzystywana do osiągnięcia odpowiedniej temperatury i ciśnienia w autoklawie. Jest to reakcja egzotermiczna, podobnie jak reakcja rozpuszczania odpowiedniego szkliva. Znana jest zależność osiąganego modułu powstałego szkła wodnego od ciśnienia (im wyższy moduł chcemy osiągnąć, tym muszą być stosowane wyższe ciśnienie i temperatura). Metoda ta jest wykorzystywana przede wszystkim do wytwarzania szkieł sodowych o modułach molowych 2,0-2,5, a także metakrzemianu sodowego (moduł molowy wynosi 1,0); jest ona konkurencyjna kosztowo w porównaniu z metodą rozpuszczania wcześniej wytopionego szkliva. Zaobserwowano, że szkła wodne otrzymane tą metodą różnią się niektórymi właściwościami od identycznych szkieł otrzymanych metodą rozpuszczania szkliva, co przypisywane jest różnym stopniom aglomeracji jonów krzemianowych występujących w tych roztworach krzemianów.

Z uwagi na wysokie koszty wytopu szkliva i konieczność obniżania kosztów wytwarzania roztworów krzemianów (szkła wodnego), niektórzy jego producenci stosują wszystkie wymienione technologie wytwarzania szkła wodnego, w zależności od potrzeb odbiorców. Szkła wodne o niższych modułach wytwarza się metodą hydrotermalnego rozpuszczania, szkła wodne wysoko modułowe (powyżej 3,0) poprzez rozpuszczanie odpowiedniego szkliva, a pozostałe szkła poprzez mieszanie innych szkieł wodnych. Opisy technologii i stosowane rozwiązania techniczne są informacjami rzadko publikowanymi z uwagi na konkurencję, a parametry oferowanych produktów (poza ogólnymi umieszczonymi w katalogach) są negocjowane indywidualnie pomiędzy partnerami handlowymi.

szkło wodne - impregnacja betonu - hydroizolacja

Modyfikacje technologiczne wytwarzanych roztworów wodnych krzemianów

Wytwarzanie krzemianów wymaga zużycia znacznych ilości energii dostarczanej w postaci pary wodnej, prądu elektrycznego, gazu, czasem sprężonego powietrza. Operowanie dużymi masami stosowanych surowców i sterowanie procesami wytwórczymi związane jest także z dużym zużyciem energii. Prowadzenie wytopu szkła wodnego (w postaci szklwiwa) powoduje dużą emisję ditlenku węgla do atmosfery, pochodzącego z rozkładu sody amoniakalnej i spalania paliwa (najczęściej gazu), a w przyszłości będzie jeszcze dodatkowym kosztem, z uwagi na konieczność zakupienia odpowiednich wielkości emisyjnych (wytop szklwiwa zaliczono do grupy: wytwarzanie wyrobów ze szkła o zdolności ponad 20 t/dobę). Prowadzenie procesu w instalacji o minimalnym wpływie na środowisko, między innymi takiej, na której wyeliminowane jest wcześniejsze wytapianie szklwiwa, narzuca konieczność prowadzenia dalszych poszukiwań rozwiązań technologicznych. Jedną z takich dróg może być wytwarzanie szkła wodnego o wysokich modułach (powyżej 2,5) z krystalalitu.

Wytwarzanie szkła wodnego o wysokich modułach (powyżej 2,5) z krystalalitu

Ditlenek krzemu występuje w trzech odmianach polimorficznych: kwarc i trydymit (w układzie krystalograficznym heksagonalnym) oraz krystalalit (w układzie regularnym) [7]. Każda z tych odmian polimorficznych posiada odmianę niskotemperaturową (α) i wysokotemperaturową (β). Trydymit i krystalalit mogą istnieć w niskich temperaturach jako odmiany metastabilne. Kwarc i trydymit są zbudowane z tetraedrów SiO_4 w taki sposób, że każdy atom tlenu jest wspólny dla dwóch tetraedrów, które tworzą układ spiralny. W krystalalicie atomy krzemu rozmieszczone są tak, że w środku odległości między nimi znajdują się atomy tlenu, a całość jest w układzie warstwowym. Niektórzy producenci piasku opanowali już niskotemperaturową technologię wytwarzania krystalalitu z piasku, dla niektórych rodzajów szkieł wodnych otrzymywanych metodą hydrotermalną, zatem krystalalit może być dobrym surowcem. Pomimo, że jego cena jest dużo wyższa niż piasku, może to być dobry kierunek, gdyż zaobserwowano, że rozpuszczanie krystalalitu wymaga użycia niższego ciśnienia reakcji niż dla rozpuszczania typowego piasku, a także możliwe jest otrzymanie szkła wodnego o wyższym module. Naturalnie można też prowadzić reakcję hydrotermalną dla otrzymywania szkła wodnego z piasku o module szkła ponad 2,5, ale wtedy wymagane ciśnienia reakcji przekraczają 20 barów. Budowa aparatów dla tak wysokich ciśnień jest kosztowna, a otrzymanie pary o ciśnieniu 20 barów możliwe jest w praktyce tylko w kotłach parowych, których koszty budowy i eksploatacji są wyższe od klasycznych wytwornic pary.

Stosowane metody badań struktury szkieł wodnych

Opisane przez Maina [8] pomiary lepkości roztworów krzemianów sodowych w funkcji modułu molowego i stężenia są prowadzone także obecnie. Określone i zmierzone w laboratoriach kontroli procesu parametry szkieł wodnych (w oparciu o publikowane normy) stanowią podstawę identyfikacji tych produktów. Wykorzystywane są techniki analityczne tradycyjne (miareczkowanie, fotometria płomieniowa, analiza potencjometryczna) oraz inne metody badawcze, np. przedstawione przez W. Kozłaka [9], a także metody atomowej spektrometrii emisyjnej i absorpcyjnej (ICP-AES, CV-AES), spektroskopii rentgenowskiej i masowej. Chociaż nowe informacje o strukturze szkieł wodnych przybliżają do poznania ich specyficznych właściwości, to nadal brakuje pełnego określenia tej struktury. Duży wpływ na właściwości roztworów szkła wodnego ma technologia ich wytwarzania i czystość używanych surowców. Obecnie w roztworach krzemianów identyfikowanych jest ok. 20 kationów i kilka anionów. Mają one naturalnie wpływ na niektóre właściwości powstałych szkieł wodnych (np. lepkość, trwałość przechowywania, łatwość filtrowania),

co można szczególnie zaobserwować w przypadku niektórych roztworów szkieł potasowych. Dlatego nowe zastosowania szkieł wodnych zmuszają producentów tych szkieł do poszukiwania dodatków stabilizujących. I tak, stosowane szkła wodne potasowe do produkcji tynków elewacyjnych muszą zachować stabilność (w określonych granicach) lepkości tych tynków przez ok. 1 rok. Jako stabilizatory stosuje się przede wszystkim wybrane związki organiczne, które są rozpuszczalne w wodzie.

Podsumowanie

Szklwa wodne sodowe i potasowe są stosowane w wielu gałęziach przemysłu (jako składniki proszków do prania i innych środków czyszczących, wchodzą też w skład wybielaczy, są składnikami klejów do papieru oraz mas formierskich, farb ceramicznych i farb antykorozyjnych, tynków silikatowych, służą do impregnacji drewna i wytwarzania izolacji budowlanych, są też wykorzystywane do wytwarzania silikazoli, czystych krzemionek i wypełniaczy, a także do uzdatniania wody pitnej i oczyszczania ścieków, wytwarzania materiałów ceramicznych i uszczelniania gruntów podczas prac budowlanych). Z ekologicznego punktu widzenia są nieszkodliwe i dlatego powinny być podejmowane badania ich właściwości dla określenia nowych zastosowań oraz przyjaznych środowisku technologii ich wytwarzania.

Literatura

1. Kozłak W.: Wład. Chem. 2006, **60**, 380.
2. Firlus L., Jurzyga J.: Opis patentowy 70243. Urząd Patentowy PRL 10.06.1974.
3. Malewski W., Krysztafkiewicz A., Jesionowski T.: Przem. Chem. 2009, **87**, 8.
4. Baker L.Ch.: Opis Patentowy 19709. Urząd Patentowy RP 21.04.1934, 1-6.
5. Kozłak W.: Polski Portal Ekologiczny. Kopia 2010-02-06.
6. Kozłak W.: Pol. J. Appl. Chem. 2005, **49**, 227.
7. Żaba J.: Ilustrowana Encyklopedia Skał i Mineraleń 2006, 236-7.
8. Main V.R.: J. Phys. Chem. 1926, **30**, 535.
9. Kozłak W.: Wład. Chem. 2006, **60**, 388-91.

Mgr Longin OGŁAZA jest absolwentem Wydziału Chemicznego Uniwersytetu Jagiellońskiego (1973). Od 1979 r. pracuje w Zakładach Chemicznych „Rudniki” S.A., gdzie nadzoruje wytwarzanie krzemianów oraz wdrażanie nowych wyrobów. Jest rzeczoznawcą SITPChem w zakresie technologii krzemianów.

2010 PRENUMERATA

Cena rocznej prenumeraty I egz.: 280,00 pln

**Prenumerata ulgowa dla członków SITPChem i studentów:
140,00 pln**

Cena I egz. poza prenumeratą: 28,00 pln

Prenumeratę można zamówić:

pocztą: 44-100 Gliwice, ul. Górnych Wałów 25

telefonicznie: tel / fax (32) 231-61-35,

przez internet: prenumerata@miesiecznikchemik.pl
www.miesiecznikchemik.pl

Wpłaty prosimy kierować na konto:

ZW CHEMPRESS-SITPChem

44-100 Gliwice, ul. Górnych Wałów 25

PKO BP S.A. O/GLIWICE

33 1020 2401 0000 0402 0200 9223

