

---

***PRACE***

---

**Instytutu Szkła, Ceramiki  
Materiałów Ogniotrwałych  
i Budowlanych**

---

***Scientific Works***  
of Institute of Glass, Ceramics  
Refractory and Construction Materials

---

**Nr 5**

ISSN 1899-3230

**Rok III**

**Warszawa–Opole 2010**

---

*BARBARA LIPOWSKA\**  
*LESZEK JEDYNAK\*\**

## **Bezfluorkowy koagulant krzemionkowego kitu kwasoodpornego**

Przeprowadzono badania nad możliwością wyeliminowania stosowanego w kwasoodpornych kitach krzemianowych toksycznego fluorokrzemianu sodowego i zastąpienia go innym, nieszkodliwym związkiem chemicznym, przyspieszającym proces wiązania szkła wodnego.

Wytypowano i przebadano szereg substancji, które na podstawie znajomości mechanizmu wiązania szkła wodnego, powinny przyspieszać ten proces. Określono czas wiązania, własności mechaniczne oraz kwasoodporność związanych kitów. Uzyskane wyniki porównano z własnościami wzorcowego kitu związanego szkłem wodnym z dodatkiem fluorokrzemianu sodowego. Najbardziej zbliżone parametry procesu wiązania oraz własności wytrzymałościowe uzyskano dla kitów, w których zastosowano kwas borowy jako substancję przyspieszającą proces wiązania szkła wodnego.

### **1. Wprowadzenie**

W wielu urządzeniach przemysłowych narażonych na oddziaływanie agresywnych czynników chemicznych stosowane są wyłożenia chemoodporne. Zasadniczą rolę wśród spoiw stosowanych do instalowania tego typu wyrobów, obok kitów na bazie żywic poliestrowych i epoksydowych, odgrywają kwasoodporne kity krzemianowe wiązane szkłem wodnym. Wytwarza się je przez zarobienie szkłem wodnym kwasoodpornego wypełniacza mineralnego zmieszanego z dodatkami przyspieszającymi wiązanie i wpływającymi korzystnie na własności kitów. Podstawowe składniki kitów są materiałami tanimi i łatwo dostępnymi, a ich produkcja jest prosta i niewymagająca skomplikowanych urządzeń, stąd też stosowanie tego rodzaju spoiw jest ekonomicznie całkowicie uzasadnione. Charakteryzują się one dobrą przyczepnością do ceramiki, stosunkowo

---

\* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach.

\*\* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach.

dobrymi własnościami wytrzymałościowymi oraz odpornością na działanie agresywnego środowiska, a zwłaszcza kwasów nieorganicznych oraz gazowych  $\text{SO}_2$  i  $\text{Cl}_2$ . Ponadto, zachowują swoje własności odpornościowe w temperaturach do  $1000^\circ\text{C}$ , co jest szczególnie ważne w zastosowaniach wysokotemperaturowych. Ze względu na swoje własności, wykorzystywane są one zwłaszcza do wykonywania szczelnych i odpornych na działanie kwasów wyłożeń kominów, zbiorników żelbetowych, komór neutralizacyjnych oraz innych elementów urządzeń przemysłowych.

Jak już wyżej wspomniano, kity krzemianowe składają się z trzech zasadniczych składników: kwasoodpornego wypełniacza krzemionkowego, szkła wodnego oraz przyspieszacza procesu wiązania (koagulant). Wypełniacz i przyspieszacz wiązania wymieszane ze sobą stanowią proszek (handlowy „kit”), który po zarobieniu ze szkłem wodnym na jednorodną masę nadaje się bezpośrednio do użycia. Masa ta przed związaniem posiada zdolność powierzchniowego łączenia się ze szkłem, materiałami ceramicznymi, metalami, organicznymi masami izolacyjnymi itp.

Wypełniacz jest właściwym kwasoodpornym składnikiem zaprawy i stanowi ilościowo jej zasadniczą masę. Szkło wodne jest substancją powodującą tężenie masy, a więc czynnikiem wiążącym. Koagulant ma na celu przyspieszenie procesu tężenia i związanego z nim wzrostu wytrzymałości mechanicznej kitu.

Obecnie najszerszej wykorzystywanym koagulantem jest fluorokrzemian sodu  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . Zastosowanie niewielkich ilości (3–5%) tego związku, dodawanego bezpośrednio do stanowiącego bazę kitu łupku kwarcytowego, umożliwi przyspieszenie czasu wiązania tworzywa, a jednocześnie polepsza jego własności wytrzymałościowe. Jednakże, ze względu na toksyczne własności fluorokrzemianu sodu, jego stosowanie wiąże się z wieloma zagrożeniami. Związek ten przy bezpośrednim kontakcie działa toksycznie na organizm ludzki, a ponadto ogrzewany powoduje wydzielanie trujących, lotnych związków fluoru. Przy pracy z fluorokrzemianem sodu oraz przy jego składowaniu i magazynowaniu wymagane jest ścisłe zachowanie i przestrzeganie warunków bezpieczeństwa, co niejednokrotnie w miejscu jego bezpośredniego wykorzystania jest utrudnione.

Celem podjętych badań była próba zastąpienia fluorokrzemianu sodu innego typu, nietoksycznym związkiem chemicznym przyspieszającym koagulację szkła wodnego i wiązanie kwasoodpornego kitu krzemianowego.

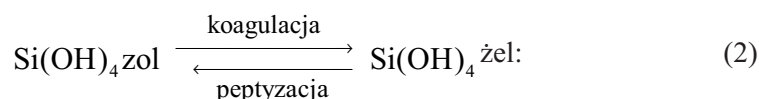
## 2. Mechanizm wiązania szkła wodnego

Szkło wodne jest koloidem, któremu można przypisać ogólny wzór  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ . W jego wodnym roztworze ustala się równowaga reakcji hydrolizy krzemianu sodu:

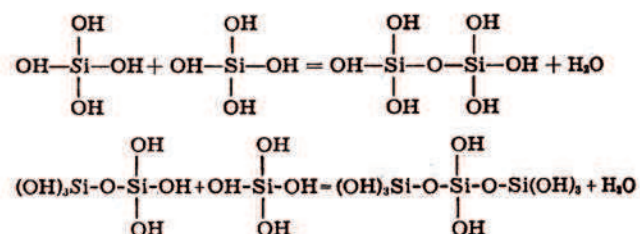


której efektem jest powstanie zolu kwasu krzemowego. Zapoczątkowanie procesu wiązania szkła wodnego tłumaczy się zaburzeniem równowagi ustalającej się w roztworze szkła wodnego (reakcja 1) [1–2]. Wprowadzenie jakiegokolwiek czynnika powodującego przesunięcie równowagi tej reakcji w prawo skutkuje wydzieleniem krzemionki z roztworu i przebieg kolejnych reakcji, prowadzących do całkowitego związania szkła wodnego:

– koagulacja kwasu krzemowego:

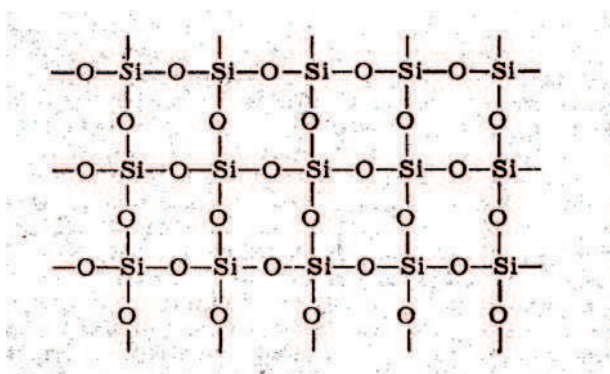


– polikondensacja cząsteczek żelu kwasu krzemowego:



itd. (3)

W wyniku reakcji (3) i następnych powstają kwasy polikrzemowe o różnej strukturze. Dalsza kondensacja przebiega z wytworzeniem przestrzennych struktur pasmowych i cyklicznych, dając w efekcie przestrzenną, mniej lub bardziej zdeformowaną, strukturę bezwodnej krzemionki (ryc. 1).



Ryc. 1. Przestrzenna struktura bezwodnej krzemionki [1]

W obecności ziaren wypełniacza grupy Si-OH reagują z grupami -OH znajdującymi się na ich powierzchni, przez co następuje silne powiązanie poszczególnych ziaren z utworzeniem, po odwodnieniu, materiału o dużej wytrzymałości. Ogólnie można więc przyjąć, że wiązanie kitów krzemianowych polega na hydrolizie szkła wodnego i koagulacji krzemionki w żel, który ma własności wiążące.

Na powierzchni kitu czynnikiem powodującym zaburzenie równowagi reakcji (1) jest dwutlenek węgla z powietrza:



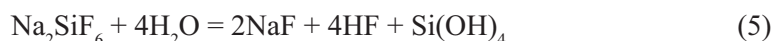
Proces ten zachodzi szybko, powodując twerdnienie kitu. Natomiast do wnętrza zaprawy dwutlenek węgla dociera powoli, jedynie na drodze dyfuzji poprzez stwardniałą warstwę powierzchniową o niskiej porowatości.

Warstwa ta uniemożliwia również dehydratację żelu – reakcja (3). Wewnątrz masy hydroliza – reakcja (1) – dochodzi do punktu równowagowego. Jej dalszy przebieg związany jest z przejściem krzemionki z postaci zolu w nierozpuszczalny żel kwasu krzemowego (2). Ponieważ w obecności zasady sodowej, będącej produktem hydrolizy szkła wodnego, koagulacja ta przebiega bardzo powoli, wiązanie w wewnętrznych częściach zaprawy trwa tygodnie, a nawet miesiące. W takich warunkach znaczna ilość wydzielonego kwasu krzemowego pozostaje w postaci alkalicznego zolu łatwo rozpadającego się w wodzie. Ponadto pod wpływem wody alkalia ulegają rozpuszczeniu, powstaje więc środowisko sprzyjające peptyzacji już utworzonego żelu  $\text{Si}(\text{OH})_4$  – reakcja (2), co osłabia wiązania pomiędzy cząsteczkami [1].

W celu przyspieszenia reakcji wiązania szkła wodnego, a jednocześnie poprawienia własności kitu, do mieszanek wprowadza się dodatki przyspieszające ten proces zwane koagulantami. Jako tego typu dodatki stosowane być mogą związki nieorganiczne lub organiczne, których obecność w roztworze powoduje przesunięcie równowagi reakcji hydrolizy (1) w prawo, automatyczne wydzielenie krzemionki z roztworu i przejście zolu w żel.

Ponieważ proces ten jest możliwy na skutek zubożenia wolnej zasady NaOH, związkami tymi mogą być w szczególności sole hydrolizujące w roztworach z wytworzeniem cząsteczek kwasów. Jak wykazało jednak doświadczenie [1], jedynie niektóre z tych połączeń umożliwiają otrzymanie zaprawy o pożądanych właściwościach. Większość soli przyspiesza wprawdzie proces wiązania, jednak otrzymana zaprawa jest zupełnie nieodporna na działanie wody, a także jej kwasoodporność nie jest wystarczająca.

Tradycyjnie stosowanymi przyspieszaczami wiązania są fluorokrzemiany sodu i potasu [3]. Przyjmuje się, że w środowisku szkła wodnego sodowego następuje hydroliza fluorokrzemianu [1, 4]:



Powstający fluorowodór wiąże wolną zasadę sodową, tworząc słabo rozpuszczalny fluorek sodu:



Istotną własnością fluorokrzemianu sodowego jest jego bardzo słaba rozpuszczalność w wodzie ( $0,73 \text{ g/dm}^3$  w  $t = 20^\circ\text{C}$  [5]). Dzięki temu przechodzi on powoli do roztworu i reaguje stopniowo ze szkłem wodnym. Użycie jako koagulanta łatwo rozpuszczalnego fluorokrzemianu magnezowego powoduje natychmiastowe wiązanie szkła wodnego [2].

Znane są również dodatki organiczne, które także przyspieszają przebieg tego procesu. Są to głównie estry niższych kwasów tłuszczowych i alkoholi jedno-, dwu- lub trójwodorotlenowych (np. dwuocjan gliceryny) [2, 6]. Tego typu dodatki stosowane są m.in. jako składniki mas formierskich i rdzeniowych w odlewnictwie [7–8]. W przypadku estrów octanowych, proces przyspieszania wiązania szkła wodnego polega na ich hydrolizie z wytworzeniem kwasu octowego i odpowiednich glikoli:



Powstały kwas octowy neutralizuje wodorotlenek sodu:



Końcowymi produktami utwardzania są w takim wypadku: octan sodu  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , bezpostaciowe i krystaliczne krzemiany sodu oraz żel kwasu krzemowego [7]. Podobnie przebiega proces z zastosowaniem w roli koagulanta dwuocjanu gliceryny [23]:



Stosowane przyspieszacze organiczne charakteryzuje zdolność do powolnej hydrolizy z wydzieleniem produktów o odczynie kwaśnym, w efekcie czego, podobnie jak w przypadku fluorokrzemianu sodu, proces żelowania, a następnie polikondensacji kwasu krzemowego zachodzi z odpowiednią szybkością, pozwalającą na powstanie jak najdłuższych łańcuchów czy rozbudowanej struktury przestrzennej decydującej o końcowej wytrzymałości związanego kitu [3]. Zbyt szybka koagulacja zolu krzemionkowego prowadzi zazwyczaj do utworzenia materiałów o małej spoistości i niskiej wytrzymałości [9].

Na podstawie znajomości mechanizmu wiązania szkła wodnego i roli koagulanta (przyspieszacza wiązania) w tym procesie można stwierdzić, że o własnościach fizykochemicznych kwasoodpornego kitu związanego szkłem wodnym decyduje struktura powstającego żelu krzemionkowego. Właściwa budowa wewnętrzna, charakteryzująca się dużym stopniem usieciowania, uwarunkowana jest względnie wolną i równomierną polikondensacją krzemionki w całej masie tworzywa. Jest to możliwe, gdy koagulant charakteryzuje się słabą rozpuszczalnością

w wodzie oraz gdy czynnikiem powodującym zakwaszenie układu reakcyjnego jest słabo zdysocjowany kwas lub sól, która ulega hydrolizie z wydzieleniem takiego kwasu. Dodatkowo, zastosowanie tej substancji w postaci bardzo drobnej frakcji pozwala na dokładne jej rozprowadzenie w masie wypełniacza, a tym samym ułatwia tworzenie przestrzennej struktury bezwodnej krzemionki dzięki zwiększeniu ilości centrów zarodkowania kwasu krzemowego.

### 3. Część doświadczalna

Zgodnie z przyjętym celem badań poszukiwano związku (lub zestawu związków), który dodany do szkła wodnego w roli koagulanta umożliwiłby uzyskanie tworzywa o własnościach zbliżonych do kitu otrzymanego z zastosowaniem fluorkrzemianu sodu.

Jako podstawowe surowce do sporządzania kitów zastosowano łupkę kwarcytowy o zawartości 90,5%  $\text{SiO}_2$  i uziarnieniu 0–1 mm oraz szkło wodne sodowe o module molowym 2,5 i gęstości 1,45 g/cm<sup>3</sup>. W roli koagulantów zastosowano związki chemiczne charakteryzujące się zarówno słabą rozpuszczalnością w wodzie, jak i zdolnością do obniżania pH, tj.: octan glinu, handlowy produkt firmy Zschimmer & Schwarz o nazwie KERAFLOK, będący mieszaniną zmodyfikowanych organicznych soli glinowych (m.in. mrówczanów i octanów), kwasy szczawiowy i borowy w postaci stałej oraz trójoctan gliceryny w postaci ciekłej.

Próbki kitów przygotowywano przez wstępne ujednorodnienie porcji łupki kwarcytowego z założoną ilością koagulanta w stanie stałym (o uziarnieniu 0–0,5 mm) lub w stanie ciekłym, a następnie dodanie szkła wodnego, rozcieńczonego wodą do gęstości 1,25 g/dm<sup>3</sup> w ilości umożliwiającej otrzymanie kitu o właściwej konsystencji. Ilość ta, w zależności od rodzaju zastosowanego koagulanta, wynosiła 25–35% wag. w stosunku do masy składników suchych.

Część tak przygotowanej masy służyła do wyznaczenia czasu wiązania metodą Vikata wg normy PN-EN 196-3 „Metody badania cementu. Część 3: Oznaczanie czasów wiązania i stałości objętości”, natomiast z pozostałej ilości formowano walce o wymiarach:  $\phi = h = 50$  mm. Otrzymane próby suszono przez 48 h w temperaturze pokojowej, następnie 24 h w 105°C i wygrzewano w 800 i 1000°C z dwugodzinnym przetrzymaniem w temperaturze maksymalnej. Po każdym etapie obróbki cieplnej badano wytrzymałość na ściskanie otrzymanych kitów próbných.

Dla wybranych kitów oznaczono również kwasoodporność po wypaleniu w 1000°C zgodnie z normą PN-EN 993-16:1999 „Metody badań zwartych formowanych wyrobów ogniotrwałych. Oznaczanie odporności na działanie kwasu siarkowego”.

Tworzywa, które charakteryzowały się najlepszymi własnościami ze względu na czas wiązania i wytrzymałość na ściskanie, poddano dokładniejszym badaniom.



Określano ich porowatość otwartą, gęstość pozorną, nasiąkliwość i skurczliwość liniową po suszeniu w temperaturze 105°C oraz po wypaleniu w 800 i 1000°C. Uzyskane wyniki porównano z własnościami wzorcowego kitu krzemianowego związanego szkłem wodnym z dodatkiem fluorokrzemianu sodowego w ilości 2,5 oraz 5,0%.

#### 4. Wyniki badań

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono (tab. 1), że początek wiązania kitu wzorcowego zachodzi po ok. 90 min od momentu zarobienia, a czas wiązania jest krótki i wynosi ok. 30 min niezależnie od ilości  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . Kit ma zadowalającą wytrzymałość po suszeniu w temperaturze otoczenia (3 MPa), a po wypaleniu w 1000°C jego wytrzymałość wzrasta do ok. 20 MPa. Ubytek masy próbki poddanej działaniu kwasu siarkowego nie przekracza 1,3% (kwasoodporność jest na poziomie 98,7%).

Zastosowanie w roli koagulanta organicznych soli glinu:  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  i produktu KERAFLOK pozwoliło na uzyskanie kitów charakteryzujących się, po wysuszeniu i wypaleniu, dobrymi własnościami wytrzymałościowymi. Jednakże w przypadku octanu glinu przedawkowanie ilości koagulanta o 0,5% powoduje gwałtowne skrócenie początku wiązania kitu o ok. 120 min. W przypadku produktu KERAFLOK przeszkodą w praktycznym jego użytkowaniu może być zbyt krótki czas upływający od zarobienia masy do rozpoczęcia procesu wiązania. Niemniej jego zastosowanie w ilości 1,5–2,0% umożliwia uzyskanie kitu o wysokiej wytrzymałości, zarówno po suszeniu, jak i po wypaleniu.

Tabela 1

*Własności krzemionkowych kitów kwasoodpornych wiązanych szkłem wodnym sodowym z dodatkiem wytypowanych koagulantów*

| Koagulant                            |                   | Czas wiązania [min] |        | Wytrzymałość po suszeniu [MPa] |       | Wytrzymałość po wypaleniu [MPa] |        | Kwasoodporność [%] |
|--------------------------------------|-------------------|---------------------|--------|--------------------------------|-------|---------------------------------|--------|--------------------|
| Rodzaj                               | ilość dodatku [%] | początek            | koniec | 20°C                           | 105°C | 800°C                           | 1000°C |                    |
| $\text{Na}_2\text{SiF}_6$            | 2,5               | 160                 | 190    | 3,0                            | 7,9   | 6,3                             | 10,6   | –                  |
|                                      | 5,0               | 90                  | 120    | 3,1                            | 6,7   | 7,0                             | 20,7   | 98,68              |
| $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ | 1,5               | 173                 | 420    | 0,3                            | 6,6   | 5,1                             | 8,9    | –                  |
|                                      | 2,0               | 30                  | 240    | 0,7                            | 8,6   | 5,5                             | 10,5   | 96,52              |
|                                      | 2,5               | 10                  | 90     | 0,9                            | 3,4   | 2,9                             | 3,4    | –                  |
| KERAFLOK                             | 1,0               | > 480               | –      | –                              | –     | –                               | –      | –                  |
|                                      | 1,5               | 40                  | 90     | 0,9                            | 10,1  | 8,3                             | 8,4    | –                  |
|                                      | 2,0               | 30                  | 75     | 0,9                            | 8,5   | 7,8                             | 14,9   | 97,29              |



cd. tab. 1

| Koagulant  |                   | Czas wiązania [min] |        | Wytrzymałość po suszeniu [MPa] |       | Wytrzymałość po wypaleniu [MPa] |        | Kwasoodporność [%] |
|--|-------------------|---------------------|--------|--------------------------------|-------|---------------------------------|--------|--------------------|
| Rodzaj   | ilość dodatku [%] | początek            | koniec | 20°C                           | 105°C | 800°C                           | 1000°C |                    |
| H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                     | 1,5               | 70                  | 320    | 1,2                            | 8,6   | 3,5                             | 3,5    | –                  |
|  | 2,0               | 45                  | 165    | 1,0                            | 4,3   | 3,1                             | 5,5    | 95,72              |
|  | 2,5               | 35                  | 100    | 0,8                            | 2,6   | 2,0                             | 2,3    | –                  |
| C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> | 1,5               | 45                  | 65     | 4,6                            | 11,5  | 12,1                            | 19,4   | –                  |
|  | 2,0               | 30                  | 45     | 2,2                            | 10,3  | 7,1                             | 9,5    | 96,68              |
|  | 4,0               | 30                  | 40     | 1,9                            | 5,4   | 5,4                             | 6,5    | –                  |
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                   | 2,0               | 145                 | 320    | 0,8                            | 3,8   | 5,1                             | 7,2    | 98,42              |
|  | 2,5               | 120                 | 280    | 1,0                            | 2,9   | 4,5                             | 6,3    | –                  |
|  | 3,0               | 100                 | 190    | 0,8                            | 3,2   | 4,4                             | 6,4    | –                  |

Źródło: Opracowanie własne.

Wiązanie kitów szkłem wodnym z dodatkiem zestawu H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nie dało zadowalających efektów, zarówno jeśli chodzi o czas wiązania, jak i o własności wytrzymałościowe kitów. Dodatkowo kwasoodporność tego rodzaju kitu była o ok. 4% niższa od wartości oznaczonej dla kitu wzorcowego.

Próba z trójoctanem gliceryny potwierdziła podawane w literaturze informacje o możliwości zastosowania w roli koagulanta szkła wodnego estrów alkoholi trójwodorotlenowych. Jednak pomimo dobrych parametrów wytrzymałościowych, poważnym mankamentem tego typu kitów jest zbyt krótki czas wiązania oraz ciekła postać trójoctanu gliceryny, która komplikuje proces przygotowania kitu.

Kity zarobione z dodatkiem kwasu borowego charakteryzowały się najkorzystniejszym czasem początku i końca procesu wiązania. Dodatkowo, zmiana ilości koagulanta w masie z 2 na 3% nie wpłynęła znacząco na skrócenie tego czasu. Również kwasoodporność takiego kitu nie odbiegała od wartości uzyskanej dla materiału odniesienia. Najprawdopodobniej jest to efekt szczególnych własności H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Jest to bardzo słaby kwas o stałej dysocjacji  $K_a = 7,3 \cdot 10^{-10}$ , charakteryzujący się niską rozpuszczalnością na poziomie 5,7 g/dm<sup>3</sup> w temperaturze 20°C [5]. Jednak własności wytrzymałościowe tych kitów po wygrzaniu materiału w 1000°C były niższe niż odpowiadające im wartości wyznaczone dla kitu wiązanego szkłem wodnym z dodatkiem fluorokrzemianu sodowego.

W celu poprawy własności wytrzymałościowych krzemionkowego kitu wiązanego szkłem wodnym z dodatkiem kwasu borowego w roli koagulanta, wykonano próby z zastosowaniem dodatku NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> w ilości 1 i 2% wag. oraz zmniejszono uziarnienie koagulanta do poniżej 0,25 mm.

Próba zastosowania dwuwodorofosforanu sodowego do podwyższenia własności wytrzymałościowych materiału wynika z faktu, że związek ten podczas ogrzewania ulega stopniowemu odwodnieniu [10]:



a powstający w wyniku tego procesu metatrójfosforan sodowy ma skłonność do tworzenia wytrzymałych wiązań i struktur polimerycznych [11].

T a b e l a 2

*Własności krzemionkowych kitów kwasoodpornych wiązanych szkłem wodnym sodowym z dodatkiem kwasu borowego*

| Koagulant   |                   | Czas wiązania [min] |        | Wytrzymałość po suszeniu [MPa] |       | Wytrzymałość po wypaleniu [MPa] |        |
|---|-------------------|---------------------|--------|--------------------------------|-------|---------------------------------|--------|
|   |                   | początek            | koniec | 20°C                           | 105°C | 800°C                           | 1000°C |
| Rodzaj  | ilość dodatku [%] |                     |        |                                |       |                                 |        |
| $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{NaH}_2\text{PO}_4$<br>(0–0,5 mm) | 3,0 (2:1)         | 45                  | 165    | 1,1                            | 2,8   | 3,3                             | 5,4    |
|   | 4,0 (2:2)         | 25                  | 80     | 0,9                            | 1,0   | 3,0                             | 4,5    |
| $\text{H}_3\text{BO}_3$<br>(0–0,25 mm)                        | 2,0               | 125                 | 280    | 1,2                            | 5,0   | 6,1                             | 6,0    |
|   | 2,5               | 100                 | 250    | 2,5                            | 8,4   | 7,1                             | 6,8    |
|   | 3,0               | 60                  | 140    | 2,1                            | 5,7   | 6,8                             | 6,9    |

Ź r ó d ł o: Jak w tab. 1.

Stwierdzono, że dodatek  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  w ilości 1 i 2% w stosunku do masy łupku kwarcytowego znacznie skrócił czas wiązania kitu (tab. 2), przyspieszając początek wiązania o ok. 100 min. Jednocześnie jednak zaobserwowano pogorszenie wytrzymałości na ściskanie kitów poddanych obróbce cieplnej. Najprawdopodobniej dodawana ilość  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  była zbyt mała, by mogły się ujawnić jego własności wzmacniające tworzywo.

Zwiększenie stopnia rozdrobnienia kwasu borowego spowodowało tylko nieznaczne skrócenie czasu wiązania kitu. Wzrosła natomiast wytrzymałość kitów na ściskanie po suszeniu oraz po wypaleniu w temperaturze 800°C. Wytrzymałość ta jest porównywalna do odpowiednich własności kitu wzorcowego z dodatkiem fluorokrzemianu sodu w roli koagulanta (tab. 1). Nie stwierdzono natomiast wzrostu wytrzymałości próbek kitu po wypaleniu w temperaturze 1000°C.

Tabela 3

Porowatość otwarta, gęstość pozorna i skurczliwość krzemionkowych kitów kwasoodpornych wiązanych szkłem wodnym sodowym z dodatkiem fluorokrzemianu sodu i kwasu borowego

| Koagulant                                     | Rodzaj | ilość dodatku [%] | Własności kitu po wysuszeniu w t = 105°C |                                      |                  | Własności kitu po wypaleniu w t = 800°C |                                      |                  | Własności kitu po wypaleniu w t = 1000°C |                                      |                  |
|---|--------|-------------------|--|--------------------------------------|------------------|---|--------------------------------------|------------------|--|--------------------------------------|------------------|
|   |        |                   | porowatość otwarta [%]                   | gęstość pozorna [g/cm <sup>3</sup> ] | skurczliwość [%] | porowatość otwarta [%]                  | gęstość pozorna [g/cm <sup>3</sup> ] | skurczliwość [%] | porowatość otwarta [%]                   | gęstość pozorna [g/cm <sup>3</sup> ] | skurczliwość [%] |
| Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>              |        | 2,5               | 31,8                                     | 1,77                                 | -0,02            | 28,3                                    | 1,73                                 | -0,05            | 27,10                                    | 1,80                                 | -0,60            |
|   |        | 5,0               | 30,2                                     | 1,76                                 | -0,25            | 29,5                                    | 1,72                                 | -0,35            | 28,30                                    | 1,89                                 | -3,20            |
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub><br>(0-0,25 mm) |        | 2,5               | 33,4                                     | 1,66                                 | +0,60            | 32,8                                    | 1,59                                 | +0,17            | 32,19                                    | 1,60                                 | +0,30            |
|   |        | 3,0               | 32,5                                     | 1,64                                 | +0,50            | 33,0                                    | 1,61                                 | +0,20            | 31,27                                    | 1,58                                 | +0,25            |

Źródło: Jak w tab. 1.

Z porównania własności wypalonych próbek kitu wzorcowego wiązanego z dodatkiem Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, z odpowiednimi próbkami kitu wiązanego z dodatkiem H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> wynika (tab. 3), że spiekanie materiału odniesienia zachodzi intensywniej niż materiału z dodatkiem kwasu borowego. Główną przyczyną lepszej spiekalności materiału wzorcowego jest większa zawartość Na<sub>2</sub>O w tworzywie odniesienia, w którym jego dodatkowa ilość powstaje w wyniku rozkładu fluorokrzemianu sodu. Jak wykazały przeprowadzone obliczenia termodynamiczne z zastosowaniem specjalistycznego oprogramowania „FactSage”<sup>\*</sup>, ilość fazy ciekłej w materiale przygotowanym z zastosowaniem 2,5% Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> w temperaturze 1000°C jest ponad dwa razy większa niż w próbach otrzymanych przy wykorzystaniu takiej samej ilości H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Widocznym efektem podwyższenia zawartości Na<sub>2</sub>O są lepsze własności wytrzymałościowe materiału odniesienia po wypaleniu w tej temperaturze.

## 5. Podsumowanie

Z przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Zastosowanie w roli koagulantów szkła wodnego organicznych soli glinu typu octanu lub mrówczanu umożliwia uzyskanie kitu o dobrych własnościach wytrzymałościowych, jednak przy zastosowaniu tego rodzaju związków występują

<sup>\*</sup> FactSage” – program do analizy stanu równowagi termodynamicznej w układach wielokomponentowych.

trudności z ustaleniem odpowiedniej ich ilości ułatwiającej jednoczesne uzyskanie optymalnych parametrów wytrzymałościowych i czasowych procesu wiązania.

2. Trójoctan gliceryny umożliwia uzyskanie kitów o bardzo dobrych własnościach wytrzymałościowych i wysokiej kwasoodporności, jednak zbyt krótki czas wiązania i ciekła postać tego koagulanta mogą utrudniać proces przygotowywania i stosowania kitu.

3. Najlepsze parametry procesu wiązania oraz własności wytrzymałościowe uzyskano dla kitów, w których jako substancję przyspieszającą proces wiązania szkła wodnego zastosowano kwas borowy o uziarnieniu poniżej 0,25 mm w ilości 2,5–3,0% wag. Czas wiązania, wytrzymałość na ściskanie, kwasoodporność, porowatość i nasiąkliwość do temperatury wypalania 800°C zbliżone są do własności kitu wzorcowego. Z uwagi na niższą spiekalność tworzywa własności wytrzymałościowe po wygrzaniu w 1000°C są gorsze w porównaniu do materiału odniesienia.

4. Uzyskane wyniki wskazują, że w przypadkach gdy zastosowanie toksycznego fluorokrzemianu sodowego jest niemożliwe lub niewskazane, a kit krzemianowy nie będzie poddawany temperaturom wyższym niż 800°C, rolę koagulanta szkła wodnego może przejąć kwas borowy o uziarnieniu < 0,25 mm dodany do wypełniacza w ilości 2,5–3,0%. W innym przypadku rozważyć należy zastosowanie dodatków ułatwiających spiekanie materiału.

5. Gdy praktyczne zastosowanie nie wymaga jednorazowego przygotowania dużej ilości kitu, w roli koagulanta można zastosować produkt KERAFLOK w ilości 1,5–2,0%. Należy jednak pamiętać, że kit ten charakteryzuje się krótkim czasem wiązania.

## Literatura

[1] Pawlikowski S., Pollo I., Starczewski M., *O niektórych problemach procesu wiązania kwasoodpornych zapraw krzemianowych*, „Przemysł Chemiczny” 1959, t. 38, s. 539–543.

[2] Pawlikowski S., Pollo I., Starczewski M., *Kwasoodporne zaprawy krzemionkowe*, „Przemysł Chemiczny” 1956, t. 12, s. 266–276.

[3] Pawlikowski S., Pollo I., Starczewski M., *Optymalny dodatek przyspieszcza wiązania do kwasoodpornych kitów krzemianowych*, „Cement, Wapno, Gips” 1959, nr 10, s. 267–270.

[4] Skalmowski W., *Chemia materiałów budowlanych*, Arkady, Warszawa 1971.

[5] *Poradnik fizykochemiczny*, WNT, Warszawa 1962.

[6] Serbiezow S.A., *Nieformowani ognieuporni materiali*, „Sprawochnik” [Sofia] 2001.

[7] Stechman M., Wilkosz B. in., *Szko wodne jako spoiwo w odlewnictwie*. Cz. 1: *Mechanizm działania i właściwości użytkowe*, „Chemik” 2000, nr 7, s. 194–197.

[8] Stechman M., Wilkosz B. i in., *Szkło wodne jako spoiwo w odlewnictwie. Cz. 2: Struktura*, „Chemik” 2000, nr 8, s. 215–219.

[9] Starczewski M., Glińska I., Grabowska K., *Wpływ dodatku fluorokrzemianów sodu, potasu i baru na wiązanie i własności kitów krzemianowych na szkło wodnym*, „Ochrona przed Korozją” 1970, nr 6, s. 13–18.

[10] Bielański A., *Chemia ogólna i nieorganiczna*, PWN, Warszawa 1981.

[11] Pawłowski S., *Fizykochemiczne podstawy stosowania spoiw fosforanowych*, „Ceramika” 1978, t. 28, s. 7–20.

*BARBARA LIPOWSKA  
LESZEK JEDYNAK*

#### FLUORINE-FREE COAGULANT OF SILICATE BASED, ACID-RESISTANT, REFRACTORY PUTTIES

The possibility of the elimination of the toxic sodium fluorosilicate and application of other, innocuous compounds accelerating the binding of water-glass in silicate based, acid-resistant, refractory putties were investigated. The binding time, mechanical properties and acid resistance of samples prepared using different accelerating agents were characterized. The obtained results were set against those of reference material –standard acid-resistant putty prepared using sodium fluorosilicate. The best properties, close to those of the reference material were obtained for samples prepared using boric acid as an accelerating agent.