

**ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРФИРИТОВЫХ
ЖИДКОСТЕКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ В АГРЕССИВНОЙ СРЕДЕ****Юлчиева Сурайё Бахрамовна**

канд. техн. наук, ст. науч. сотр. ГУП «Фан ва тараққиёт»,
Ташкентский государственный технический университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: bozorboyev1983@mail.ru

Мухамедбаева Замира Абдужаббаровна

канд. техн. наук, доцент,
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Негматова Комила Сайибжановна

д-р. техн. наук, профессор ГУП «Фан ва тараққиёт»,
Ташкентский государственный технический университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Мадаминов Бахром Миродилович

соискатель ГУП «Фан ва тараққиёт»,
Ташкентский государственный технический университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Рубидинов Шохрух Гайрат угли

соискатель ГУП «Фан ва тараққиёт»,
Ташкентский государственный технический университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

**STUDY OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF PORPHYRITE LIQUID GLASS
COMPOSITIONS IN THE MEDIUM OF NUTRIENT SALTS YEAST PRODUCTION****Surayo Yulchieva**

Candidate of Technical Sciences,
Senior Researcher, SUE "Fan va tarakkiyot",
Tashkent state technical university,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Zamira Mukhamedbaeva

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor
Tashkent Institute of Chemical Technology
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Komila Negmatova

Doctor of technical sciences, professor, SUE "Fan va tarakkiyot",
Tashkent state technical university,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Bahrom Madaminov

an independent applicant, SUE "Fan va tarakkiyot",
Tashkent State technical university,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Shohruh Rubidinov

an independent applicant, SUE "Fan va tarakkiyot",
Tashkent State technical university,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В работе рассматривается вопрос разработки антикоррозионных композиционных материалов на основе жидкого стекла для защиты оборудования химической промышленности. Приведены результаты исследований физико-химических свойств разработанных композиционных материалов. Показано, что, регулируя соотношения ингредиентов, можно получить покрытия с высокой стойкостью к воздействию агрессивных сред.

ABSTRACT

The paper deals with the development of anti-corrosion composite materials based on liquid glass for the protection of chemical industry equipment. The results of studies of the physicochemical properties of the developed composite materials are presented. It was shown that by adjusting the ratio of ingredients, it is possible to obtain coatings with high resistance to aggressive environments.

Ключевые слова: кислотоупорные материалы, порфирит, волластонит, жидкое стекло, химическая устойчивость, микроструктура, агрессивная среда, жидкая фаза, химические соединения, гель кремневой кислоты.

Keywords: acid-resistant materials, porphyrite, wollastonite, liquid glass, chemical stability, microstructure, aggressive medium, liquid phase, chemical compounds, silicic acid gel.

Введение. В целях защиты химической аппаратуры, специальных резервуаров, разных башен и других элементов химической промышленности требуется футеровка их рабочей поверхности специальными материалами, которые являются кислотоупорны. Кислотоупорные материалы представляют собой металлические и неметаллические материалы, предназначенные непосредственно для сооружения кислотостойких конструкций или применения в качестве покрытия в целях защиты от агрессивной среды.

Существует несколько видов кислотоупорных материалов: кислотоупорные кирпичи, кислотоупорные плитки, кислотоупорный цемент, кислотоупорная замазка. Для защиты тех или иных объектов от воздействия кислотных и агрессивных сред их покрывают специальными штучными кислотоупорными материалами – плиткой, кирпичом и пр. Рациональный выбор конструктивных материалов и методов защиты от коррозии обеспечивает бесперебойную работу оборудования и продлевает срок его службы [1; с. 43].

Создание подобного покрытия предваряется созданием химически стойкого непроницаемого подслоя, для которого используются кислотостойкие бетоны, замазки, смеси, цемент и клеи.

Кислотоупорные растворы и бетоны представляют собой композиции, в основе которых входят растворимое жидкое стекло, инициатор твердения (Na_2SiF_6 , CaF_2 , MgSiF_6), кислотостойкий тонкомолотый наполнитель и в качестве добавки ускоритель твердения.

Для разработки антикоррозионных композиционных материалов на основе жидкого стекла для защиты оборудования химической промышленности в качестве ингредиентов нами были выбраны порфирит Бекабадского месторождения, волластонит Койташского месторождений, кремнефтористый натрий и жидкое натриевое стекло.

Результаты исследований. В соответствии с ГОСТ изучены химический состав сырьевых материалов, водопоглощение, пористость, объемная масса

разработанной композиции, зависимость свойств кислотостойких композиций от отдельных факторов. Стойкость материала изучали путем сравнения предела прочности при сжатии образцов после пребывания в той или иной агрессивной среде с пределом прочности образцов воздушно-сухого твердения того же возраста. Испытания проводили через 240, 480 и 720 часов по методике Бумпром и через 180, 360, 540 суток по ГОСТ 310-89. Измерения термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) проводили на кварцевом dilatометре ДКВ-5 в интервале температур 20-400°C.

Результаты физико-механических испытаний порфиритовой композиции показали повышение прочностных показателей, соответствующих требованиям ГОСТ 5050-69 на «Кварцевый кремнефтористый кислотоупорный цемент».

Фазовый состав и микроструктура жидкостекляных композиций на основе порфирита и волластонита в агрессивных средах были исследованы комплексным использованием физико-химических методов анализа.

На рентгенограммах порфиритовой кислотоупорной замазки (рисунок 1), твердевшей на воздухе, фиксируются линии кварца ($d = 0,413; 0,332; 0,194\text{нм}$); альбита ($d = 0,379; 0,322; 0,255\text{нм}$); биотита ($d = 0,265; 0,229\text{нм}$), кальцита ($d = 0,21; 0,30\text{нм}$). Наряду с ними обнаружены межплоскостные расстояния, характерные для кристаллов Na_2CO_3 ($d = 0,253\text{нм}$) и Na_2SiF_6 ($d = 0,334; 0,177\text{нм}$). С течением времени гидратации интенсивность указанных соединений, входящих в состав порфирита, несколько уменьшаются. Появляющиеся линии, характерные для Na_2CO_3 , говорят о взаимодействии не вошедшего в реакцию с Na_2SiF_6 щелочи силиката натрия с CO_2 воздуха с образованием $\text{Si}(\text{OH})_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$, повышающих атмосферостойкость замазки. Фиксируются линии Na_2SiF_6 , но отсутствуют характерные линии NaF , что свидетельствует о неполном протекании реакции между Na_2SiF_6 с жидким стеклом.

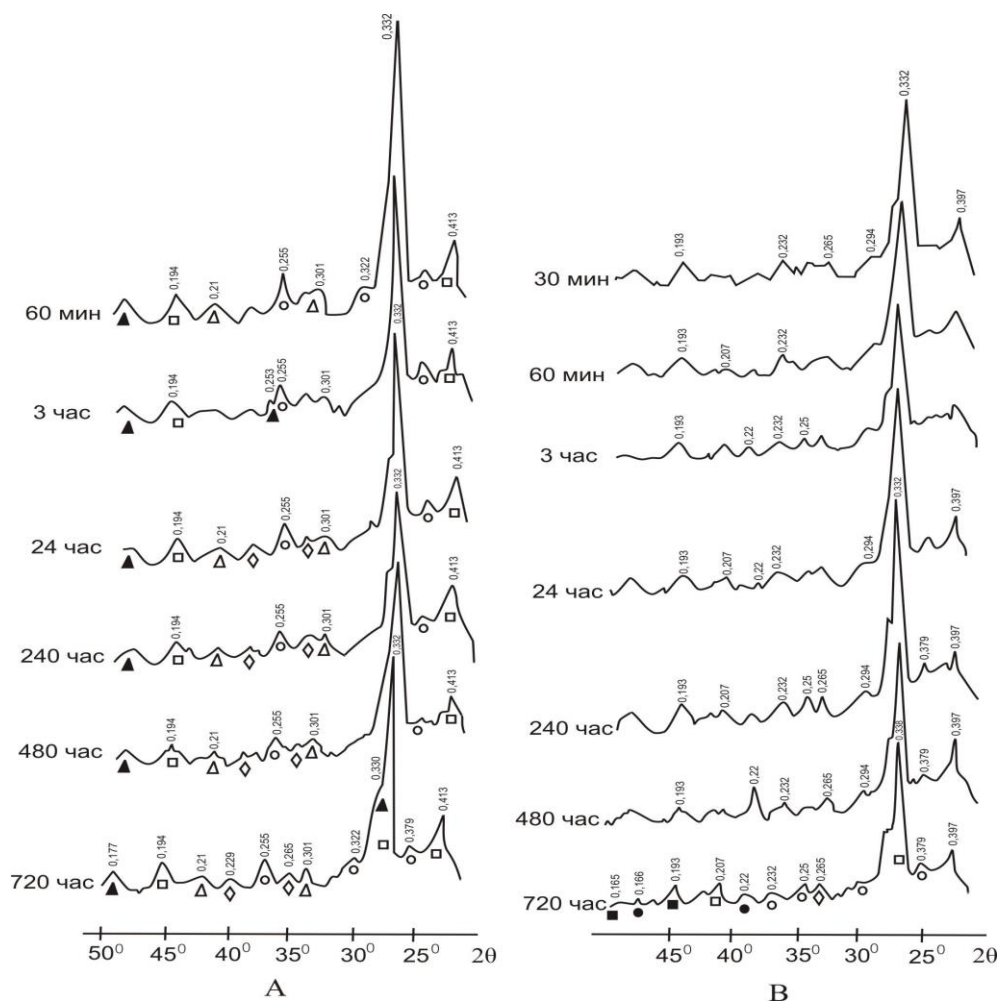


Рисунок 1. Диффрактограммы порфириновой композиции, твердевшей:

A – на воздухе; B – в среде питательных солей

(□-кварц, ○-альбит, Δ-кальцит, ▲- Na_2SiF_6 , ►- Na_2CO_3 , ■- CaF_2 , ●- NaF , *-волластонит, ◇-биотит)

На диффрактограммах порфириновой замазки, твердевшей в среде питательных солей, межплоскостные расстояния, характерные для альбита и биотита, менее интенсифицированы, размыты. К 720 часам выдержки размытость сильно выражена. На диффрактограммах наблюдаются линии виллиомита NaF ($d = 0,232; 0,166$ нм), что свидетельствует о полном протекании реакции между кремнефтористым натрием и жидким стеклом с образованием NaF и геля кремневой кислоты. На рентгенограммах образцов, хранившихся в питательной среде, отчетливо прописываются кристаллы флюорита CaF_2 ($d = 0,193; 0,165$ нм). За счет образования геля кремневой кислоты и кристаллических фаз флюорита химическая

устойчивость порфириновой замазки повышена, что подтверждается механическими данными.

Диффрактограммы модифицированной порфириновой замазки (рисунок 2.), твердевшей в воздушных условиях показывают, что основная масса камня гидратируется к 720 часам. Затем процесс резко замедляется, о чем свидетельствует интенсивность линий образовавшихся продуктов гидратации CaF_2 ($d = 0,193$ нм) и в небольшом количестве $CaSiF_6$ ($d = 0,175$ нм), образовавшийся за счет изоморфного замещения ионов натрия на ионы кальция. Прорисовываются в небольшом количестве линии волластонита ($d = 0,340$ нм).

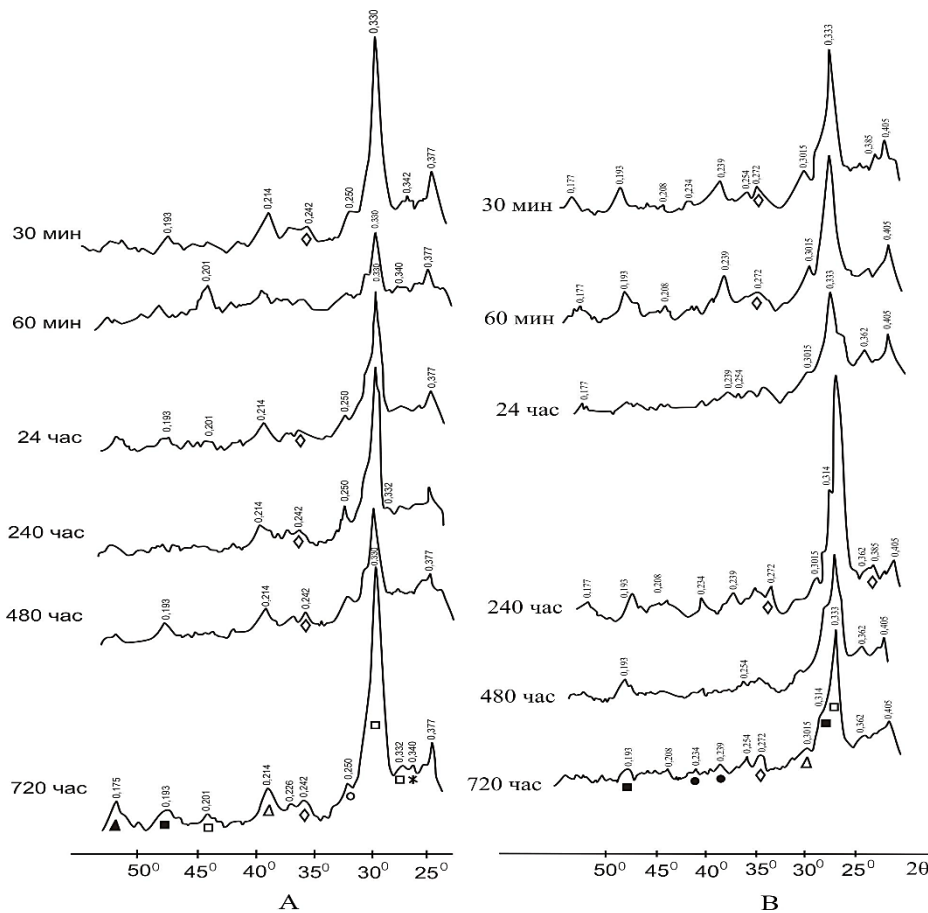
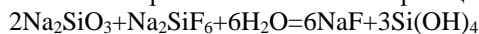


Рисунок 2. Дифрактограммы порфирито-волластонитовой композиции, твердевшей:
 А – на воздухе; В – в среде питательных солей
 (□-кварц, ○-альбит, Δ-кальцит, ▲- Na_2SiF_6 , ▼- CaSiF_6 , ■- CaF_2 , ●- NaF , * -волластонит, ◇-биотит)

На дифрактограммах порфиритовой замазки, модифицированной волластонитом, в среде питательных солей отчетливо вырисовываются кристаллы флюорита CaF_2 ($d = 0,193; 0,314\text{nm}$) и CaSiF_6 ($d = 0,175\text{nm}$). Наряду с ослабленными по интенсивности линиями сохранившихся силикатов кальция присутствуют слабые, принадлежащие наиболее сильным линиям кальцийсодержащих соединений. Эти данные свидетельствуют о протекании процесса гидролиза силикатов кальция и образования не только гидросиликатов, но и безводных силикатов пониженной основности.

Модифицирование порфиритовой кислотостойкой замазки приводят к упрочнению и повышению химической устойчивости замазки за счет образования дополнительного количества геля кремневой кислоты, а также фтористо-кальциевых соединений, придающих структуре упорядоченное, равномерное, мелкодисперсное состояние (2, с.122-123).

Возникающие новообразования в порфиритовой композиции находятся в состоянии высокой дисперсности. Продуктами взаимодействия между силикатом натрия и кремнефтористым натрием являются NaF и гель кремневой кислоты по реакции:



Исследования фазового состава порфиритовой и порфирито-волластонитовой замазок показали, что процесс гидратации идет с поверхности, и твердение происходит за счет образования фтористо-кальциевых соединений, кальцийсодержащих силикатов, а также геля кремневой кислоты в виде пленки, препятствующей проникновению агрессивных сред вглубь материала (3, с. 28-29). На дериватограммах порфиритовой замазки, твердевшей на воздухе 240 часов (рисунок 3.), наблюдается несколько размытый эндоэффект при 150-180⁰С.

Этот эффект при 720 часах смешается до 150-160⁰С и выражен более четко. В питательных средах указанные эндоэффекты размыты.

Эндотермические эффекты с большей глубиной соответствуют обезвоживанию геля кремневой кислоты. С введением волластонита термограммы образцов, хранившихся как на воздухе, так и в растворе питательных солей, имеют большой эндоэффект при температуре 150-200⁰С, соответствующее обезвоживанию геля кремневой кислоты.

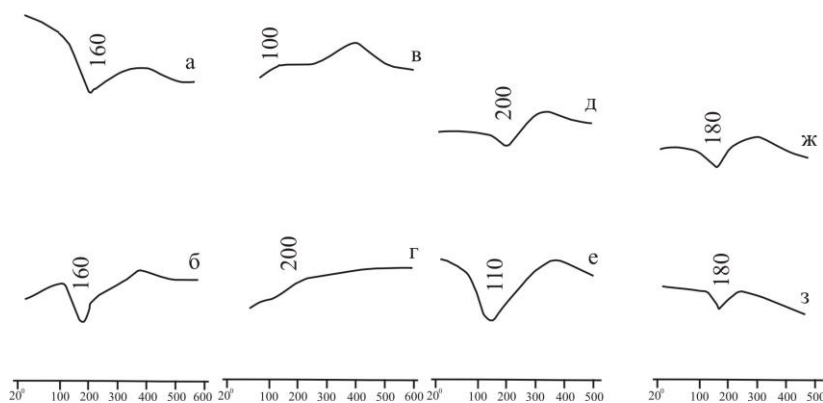


Рисунок 3. Кривые ДТА порфиритовых (а, б, в, г) и порфирито- волластонитовых (д, е, ж, з) замазок, твердевшие: а, д- на воздухе 240 часов; б, е – на воздухе 720 часов; в, ж – в питательном растворе 240 часов; г, з – в питательном растворе 720 часов

Введение волластонита углубляет эндоэффект, вызванный тем, что волластонит коагулирует жидкое стекло с выделением аморфных осадков.

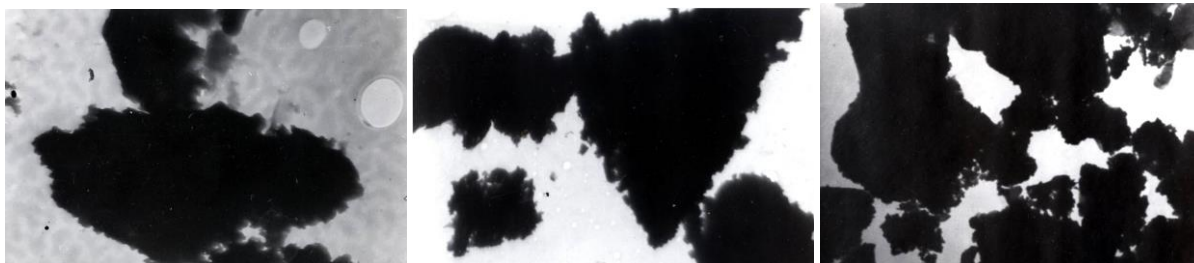


Рисунок 4. Электронные микрофотографии поверхности скола порфирито-волластонитовой композиции (x 8000 раз), твердевшей в среде питательных солей в течении: а) 240 часов; б) 480 часов; в) 720 часов

На электронно-микроскопических снимках (рисунок 4.) порфирито-волластонитовой композиции, твердевшей в среде питательных солей, в первые 240 часов на фоне закристаллизованного стекла обнаруживаются большое количество гелеобразной массы, являющейся массой между кристаллическими соединениями. К 720 часам в гелеобразной массе обнаруживаются различные формы кристаллических соединений, которые позволяют достичь высокой химической устойчивости замазки. Введение волластонита обеспечивает наличие большого количества гелеобразной массы, фтористых соединений и гидросиликатов кальция, повышающих прочность композиции.

Выводы. Таким образом, изучение комплексом современных физико-химических методов анализа фазового состава и микроструктуры порфиритовых и порфирито-волластонитовых композиций, подвергнутых воздействию агрессивных сред, показало, что разработанные антикоррозионные композиционные материалы устойчивы воздействию агрессивных сред. Показана уплотняющая роль волластонита, заключающаяся в образовании более плотной структуры композиции за счет растворения его в растворах и образования защитных гелевых и гелево-кристаллических пленок, тормозящих протекание коррозионных процессов. Установлено, что процесс гидратации идет с поверхности и твердение происходит за счет образования флюорита и виллиомита, а также геля кремневой кислоты.

Список литературы:

1. Килимник А.Б. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии: учебное пособие / А.Б. Килимник, И.В. Гладышева. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. – 80 с.
2. Сычев М.М. Неорганические клеи. Л.: -Химия.- 1986.- 152 с.
3. Субботкин М.И., Курицина Ю.С. Кислотоупорные бетоны и растворы на основе жидкого стекла. М.: - Госстройиздат.- 1967.- 168 с.