

**УДК 620.197.6.**

**Г. А. Аверичева, Т. Г. Черкасова**

## **ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРСИЛИКАТНЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Разрушение обычного (цементного) бетона и железобетона от воздействия агрессивных компонентов промышленной атмосферы и технологических сред является наиболее распространенной причиной снижения долговечности основных производственных фондов предприятий химической и угольной промышленности Кузбасса [1]. Дополнительные способы защиты (оклейка и обкладка химически стойкими листовыми материалами, футеровка штучной кислотоупорной керамикой по гидроизолирующему подслою и т. д.) являются, как правило, материало- и трудоемкими, дорогостоящими, но недостаточно эффективными. Восстановление антакоррозионной защиты в условиях действующих предприятий часто затруднено и выполняется некачественно [2].

Ущерб, вызываемый коррозией конструкций и сооружений, дополняется затратами на их ремонт и восстановление, а также затратами, вызванными перерывами в работе. Ежегодно затраты на антакоррозионную защиту в химических предприятиях Кузбасса исчисляются сотнями миллионов рублей [3]. В связи с этим проблема повышения надежности и долговечности строительных конструкций, сооружений, оборудования и защиты их от коррозии приобретает исключительную актуальность и остроту [4].

Защита сооружений от коррозии и поиски наиболее эффективных противокоррозионных материалов, направленные на снижение их стоимости, дефицитности, с целью замены дорогостоящего сырья и металла имеют большое народнохозяйственное значение. Одними из таких материалов являются

модифицированные химически стойкие материалы на основе промышленных силикатов натрия (жидких стекол), названные полимерсилликатными материалами [5]. Применение в основе вяжущих в этих материалах малодефицитных и широко распространенных растворов щелочных силикатов в сочетании с минимальным содержанием органических полимеров и максимальное использование положительных свойств каждого из этих компонентов обеспечивает все большее применение полимерсилликатных материалов.

В антакоррозионной технике кислотоупорные бетоны, растворы и замазки на основе жидкого стекла известны давно [6]. Они обладают сопротивляемостью действию кислот, в том числе подогретых и окисляющих. Однако эти материалы ограниченно стойки в воде и слабокислых средах и совершенно нестойки в щелочах. Основным их недостатком является высокая сквозная пористость, которая в зависимости от состава может достигать 10 - 20%, что, естественно, ведет к высокой проницаемости. По этим причинам использование кислотоупорных бетонов и растворов в отечественной антакоррозионной практике было сравнительно невелико.

Разработанные [7] материалы на полимерсилликатном связующем показали надежную химическую стойкость в условиях воздействия неорганических кислот, их водных растворов, нейтральных растворов солей. Применение полимерсилликатных композиций в качестве защитных покрытий открывает широкую перспективу в значительном увеличении сро-

ков службы технологического оборудования и сооружений. Стоимость полимерсилликатных защитных покрытий только по составляющим компонентам в 2 - 8 раз меньше традиционно применяемых в этих случаях защитноизолирующих противокоррозионных средств, а с учетом сроков службы и эксплуатационных расходов они эффективнее в 40 - 100 раз.

Внедрение этих материалов в производство является крайне необходимым и весьма рациональным. Однако их внедрение сдерживается технологическими параметрами производства работ из-за неудовлетворительно низкой жизнеспособности растворных смесей, не превышающей 45 минут.

Надежность и долговечность антакоррозионной защиты производственных объектов, представляющей собой сложную систему, обеспечивается высоким качеством работы всех стадий изготовления. Надежность защиты зависит от многих факторов и, прежде всего, от качества каждого составляющего элемента.

Часто элементы антакоррозионной защиты изготавливают на месте полностью или частично. Долговечность и надежность элементов защиты зависит не только от химического, фазового и гранулометрического составов, физико - химических, механических и физических свойств, но и технологии производства. В группу технологических мероприятий, обеспечивающих надежность и долговечность антакоррозионной защиты, входит строгое соблюдение технологического режима работ.

Стремясь к повышению качества антакоррозионной защи-

ты, необходимо учитывать:

\* свойства и состав действующих на полимерсиликатные материалы компонентов внешней среды;

\* свойства отдельных компонентов полимерсиликатного материала и этого материала в целом;

\* технологические факторы и процессы, влияющие на надежность полимерсиликатного покрытия; технологические способы повышения надежности и долговечности полимерсиликатных покрытий.

Долговечность и коррозионную стойкость полимерсиликатных материалов можно повысить за счет внешних и внутренних факторов[8]. Внешние факторы определяются условиями эксплуатации, их влияние учтено при проектировании. Внутренние факторы полимерсиликатных материалов можно разделить на две группы: определяемые структурой и свойствами компонентов полимерсиликатного материала и материала в целом. Последняя группа факторов в значительной степени определяется технологическими процессами производства: приготовлением сырьевой смеси, режимами перемешивания (скоростью и продолжительностью), сушки и набора прочности, состоянием технологического оборудования, уровнем контроля качества покрытия и производства антикоррозионных работ.

Целью работы является увеличение жизнеспособности полимерсиликатных растворных смесей до 2 часов путем изучения и оптимизации технологии приготовления материала и производства защитного покрытия. Совершенствование технологии полимерсиликатного за-

турок; по определению взаимосвязи технологических и рецептурных параметров; выявлению резервов прогрессивного жидкостекольного оштукатуривания; повышению защитных свойств тонкослойных полимерсиликатных покрытий технологическими приемами.

Для решения поставленной задачи на основании результатов научно - технического анализа научных и практических разработок в данной области ранее было изучено влияние различных модифицирующих добавок самостоятельно и в различном сочетании на защитные свойства полимерсиликатного покрытия. В результате работы было установлено, что при одновременном увеличении воздуховлекающей (метилсиликонат натрия) и пластифицирующей (суперпластификатор С-3) добавок в количествах по 3% каждого к массе приготовленного жидкого стекла плотностью 1,40 г/см<sup>3</sup>, жизнеспособность оптимизированной растворной смеси увеличилась до 2,5 часов при сохранении на нормативном уровне физико - химических, прочностных, коррозионных свойств покрытия.

В результате исследования жизнеспособности данного раствора установлены характерные особенности не только одновременного влияния компонентов с проявлением синергического эффекта, но в большей степени - соотношения между ними, а также специальных технологических приемов приготовления растворной смеси на увеличение жизнеспособности.

Целью эксперимента является изучение влияния нехимических факторов - технологических: скорости и продолжительности перемешивания рас-

дением пластифицирующих добавок, снижающих общую пористость и уменьшающих диаметр пор, или введением газообразующих и воздуховлекающих добавок, образующих в теле раствора условно замкнутые поры, заполненные газом или воздухом [9]. Однако, ввиду сложности процесса взаимодействия жидких стекол (компонентов полимерсиликатных композиций), качество защитного покрытия с теми или иными технологическими свойствами в очень сильной степени зависит от частных тонкостей технологии, а не только от концентрации реагентов, порядка и температуры их смешения [10]. Поэтому требования к технологическим разработкам и к соблюдению технологии весьма высоки.

Учитывая [11], что в составах на жидком стекле механизм действия пластифицирующих добавок связан с адсорбцией поверхностно-активных веществ как на межфазной поверхности структурных элементов вяжущего, так и на поверхности наполнителя, чрезвычайно важным представлялось найти оптимальные величины технологических параметров, определяющих однородность смеси. В результате эксперимента было установлено, что продолжительность каждого перемешивания при приготовлении жидкой и твердой фаз, а также при их соединении в течение 15 минут при скорости перемешивания 600-800 об/мин рабочего органа смесителя позволяла добиться оптимального соотношения параметров однородности, водостойкости и удовлетворяла установленному требованию жизнеспособности - не менее 2 часов.

Таблица 1

Общее оптимальное соотношение компонентов оптимизированного полимерсиликатного раствора  
(масс. ч.)

жидкое стекло $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$	отвердитель, КФН	полимерная добавка, ПИЦ	гидрофобизирующая жидкость, ГКЖ-11	пластификатор, С-3	андезитовая мука	песок
1	0,15	0,3	0,03	0,03	1,25	2,25

шивающих устройств принудительного действия, так как в технологии силикатов известно, что при введении реагентов в систему не удается полностью избежать локальных явлений, связанных с высокой скоростью реакций по сравнению со скоростью гомогенизации, вследствие блокировки частиц гексафторсиликата натрия плотным слоем кремнегеля и прохождение реакций взаимодействия его с жидким стеклом через этот слой диффузионно [12]. Учитывая, что со временем идет уплотнение указанного слоя вследствие поликонденсации золей кремниевой кислоты, диффузия через него идет с дальнейшим торможением, в результате чего не используется весь гексафторсиликат натрия, а в структуре остается непрореагировавший силикат натрия в измененном виде. При этом осаждение кремнезема на поверхностях твердой фазы гексафторсиликата натрия является первой стадией, и тогда взаимодействие реагентов в течение длительного времени ограничивается узкой зоной контакта фаз. Образование студенистых осадков малорастворимых гидроксидов металлов происходит еще более легко и также способствует созданию мембранны на границах смешиваемых фаз.

В связи с практической важностью реализации требования обеспечения высокой скорости гомогенизации растворной смеси, более четко обозначилась необходимость тщательной проработки и оптимизации предварительных операций приготовления жидкой и твердой фаз с целью обеспечения их однородности как необходимо го условия обеспечения гомогенизации растворной смеси.

При проведении эксперимента было установлено, что предварительное раздельное приготовление пластифицированной воды и жидкого стекла с полиизоцианатом и метилсиликонатом натрия, их совместное

перемешивание в течение 15 минут и последующее высокоскоростное перемешивание в течение 20 минут с твердой фазой, приготовленной путем тщательного 15-минутного перемешивания гексафторсиликата натрия, андезитовой муки и песка, оказались оптимальными технологическими приемами для получения жидкостекольной растворной смеси, обладающей после твердения и набора прочности повышенными физико - химическими свойствами (в том числе, водостойкостью), по сравнению с традиционно приготавляемыми жидкостекольными композициями.

В результате проведенной работы сделан главный вывод, что основным условием повышения технологических и эксплуатационных свойств полимерсиликатных растворов является гомогенизация на всех этапах, как основных, так и подготовительных.

Принимая во внимание, что свойства полимерсиликатных композиций в значительной степени зависят от вида и количества составляющих, а также технологии приготовления, представлялось важным оценить влияние проведенных оптимизирующих мероприятий на физико - химические свойства раствора, эксплуатационную надежность защитных покрытий из этого раствора.

В соответствии с требованиями ГОСТ 4.233-86 [13] основными критериями качества строительных растворов являются: прочность на сжатие, прочность сцепления, средняя плотность, подвижность, расслоение, водоудерживающая способность; а показателями надежности - коррозионная стойкость при различных видах коррозии, срок годности растворной смеси, сроки начала и конца схватывания, расслоение, водоотделение.

Поскольку применяемость показателей качества строительных растворов, в зависимо-

сти от области их применения и назначения, должна устанавливаться в стандартах, строительных нормах и правилах и других нормативных документах на отдельные виды строительных растворов, то, исходя из вышеизложенного, в зависимости от выбранной области применения полимерсиликатного раствора - в качестве защитного покрытия железобетонных строительных конструкций в условиях воздействия высокоагрессивных компонентов промышленной атмосферы - основными критериями надежности были выбраны: коррозионная стойкость при различных видах коррозии, прочность на сжатие, срок годности растворной смеси, срок начала и конца схватывания, расслоение, водоотделение.

Режим приготовления оптимизированного состава предусматривает раздельное приготовление жидких и твердых составляющих, а также отдельно - пластифицированной воды для разбавления промышленного жидкого стекла.

Пластифицированная вода готовится заранее растворением нормативного количества пластификатора в объеме воды, рассчитанном по формуле:

$$V_{\text{воды}} = V_2 \cdot (V_2 \cdot \rho_2 / \rho_1) = \\ = V_2 [1 - (\rho_2 / \rho_1)],$$

где  $\rho_1$  - исходная плотность жидкого стекла,  $\text{г}/\text{см}^3$ ,

$V_1$  - количество жидкого стекла с плотностью  $\rho_1$ , л,

$\rho_2$  - требуемая плотность жидкого стекла,  $\text{г}/\text{см}^3$ ,

$V_2$  - расчетное количество жидкого стекла с плотностью  $\rho_2$ , л.

Приготовление твердой фазы производилось путем тщательного высокоскоростного 15-минутного перемешивания песка, андезитовой муки и предварительно перетертого и просеянного через сито № 0063 гексафторсиликата натрия. Скорость перемешивания твердых компонентов в лабораторной установке равнялась 300 об/мин. Все компоненты пред-

варительно высушивались в сушильном шкафу при температуре (102 - 104)<sup>0</sup>С до постоянного веса.

В емкость для приготовления растворной смеси загружали последовательно силикат натрия, полиизоцианат, метилсиликонат натрия и перемешивали в течение 15 мин при скорости перемешивания 700 об/мин. Затем туда же, не прекращая перемешивания, вводили пластифицированную воду и перемешивали в течение 15 мин. В приготовленную жидкую фазу при перемешивании ввели смесь твердых составляющих и провели окончательное перемешивание в течение 20 мин.

Приготовленная таким образом растворная смесь была залита в образцы в виде кубиков (70,7×70,7×70,7) мм в металлические разъемные формы, покрытые тонким слоем смазочного материала, а также в виде лепешек диаметром ~ 75 мм толщиной от 5 до 15 мм.

Приготовленные образцы отверждались в формах в течение 24 час. После суточной выдержки извлеченные из формочек образцы были выдержаны для набора прочности в течение 10 суток в воздушно-сухих условиях при температуре (20±5)<sup>0</sup>С и относительной влажности воздуха (65±5)%.

Оценка строительных показателей качества показала, что для находящихся в покое растворов, признаков водоотделения и расслоения не выявлено. Подвижность смеси увеличилась не менее, чем на 15% (по глубине погружения конуса). Объемная масса раствора 2253 кг/м<sup>3</sup>. Сроки начала и окончания схватывания - соответственно 2,5 и 4 часа.

Оценка показателей надежности производилась по результатам испытаний на химическую стойкость в следующих агрессивных средах: 5, 10, 25%-ные растворы серной кислоты, вода, насыщенный раствор карбамида, 5%-ные растворы гид-

роокиси натрия и гидроксида аммония, растворы солей различной концентрации (хлориды, сульфаты, фосфаты). Химическая стойкость полимерсиликатного раствора оптимизированного состава после 30 и 100 суток испытаний определялась по изменению массы, внешнего вида и прочности на сжатие образцов в результате всестороннего воздействия жидких агрессивных сред при температуре (20 ± 5)<sup>0</sup>С.

Испытания проводились в соответствии с требованиями ГОСТ 5802-86[14]. Коэффициент химстойкости ( $K_x$ ) определялся как отношение предела прочности на сжатие после экспозиции в агрессивной среде ( $R_m$ ) и прочности материала до испытаний ( $R_o$ ):

$$K_x = \frac{R_m}{R_o}.$$

Испытания механических свойств образцов проводили с помощью разрывной машины тип 2054 Р - 5 со скоростью нагружения 10 мм/мин. Диапазон

результатов, достижение оптимального уровня взаимодействия химических и технологических факторов повышения эксплуатационных свойств, которые включают в себя, прежде всего, непроницаемость, химическую стойкость, прочностные характеристики, морозостойкость, позволило повысить значения этих показателей, а также улучшить технологию полимерсиликатных покрытий за счет увеличения жизнеспособности растворной смеси.

Полученные данные позволяют рекомендовать применение оптимизированных технологических параметров, касающихся высокоскоростного длительного перемешивания отдельных компонентов и растворной смеси, в производстве полимерсиликатных защитных покрытий с целью повышения их долговечности.

Лабораторные испытания полимерсиликатного раствора с оптимизированным рецептурным составом и технологиче-

Таблица 2

Значения коэффициентов химстойкости

Агрессивная среда	Значения коэффициентов химстойкости		
	фактич.	по дан-ным [15]	по дан-ным [16]
вода	0,99	0,85	0,9
серная кислота до 5%	1,1	0,75 - 0,9	0,7
серная кислота до 25%	1,1	0,9 - 1,0	0,8
насыщенный раствор карбамида	0,85	-	-
5% NaOH	0,5	-	0,3
5% NH <sub>4</sub> OH	0,8	-	0,5
водные растворы солей			
хлориды	1,0	1,0 - 1,1	0,7
сульфаты	1,0	0,8 - 0,85	0,7
фосфаты	1,0	0,9 - 1,0	0,7

нагрузки - от 0 до 50 кН.

Значения коэффициентов химстойкости по показателю изменения предела прочности на сжатие после испытаний не только соответствуют нормативным значениям [15, 16], но и превышают их, особенно в водных и слабошелочных растворах.

Как видно из полученных

ским режимом приготовления позволили осуществить его опытно - промышленное внедрение в 2001 году при выполнении антакоррозионной защиты грануляционной башни производства карбамида в Кемеровском ПО "Азот" [17]. Проведенные натурные испытания показали, что после 2-х лет эксплуатации полимерсиликатная

штукатурка сохранила высокие показатели механической и адгезионной прочности, плотности, водостойкости и химической стойкости. Признаков истирания, налипания карбамида не обнаружено.

Опытно - промышленные

испытания и эксплуатация полимерсиликатной штукатурки в условиях воздействия высокоагрессивной щелочной среды, влажности, пыли карбамида, температуры, истирающего эффекта подтвердили целесообразность и высокую эффектив-

ность применения оптимизированных химических и технологических факторов производства полимерсиликатов для повышения долговечности антикоррозионных покрытий на их основе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аверичева Г. А. Обеспечение эксплуатационной надежности промышленных сооружений при выполнении антикоррозионной защиты в условиях Кузбасского региона. / Г. А. Аверичева, Т. Г. Черкасова. // Вестн. КузГТУ. 2001. - №6. - С. 65 - 67.
2. Аверичева Г. А. Обеспечение надежности антикоррозионных лакокрасочных покрытий при нанесении в неблагоприятных метеорологических условиях Кузбасского региона. / Г. А. Аверичева, Т. Г. Черкасова. // Химия - 21 век: Новые технологии, новые продукты. Труды Международной научно-практич. конф. - Кемерово, ИУУ СО РАН КузГТУ, ЗАО ВКК "Экспо - Сибирь", 2001. - С. 32 - 33.
3. Аверичева Г. А. Антикоррозионная политика промышленных предприятий Кузбасса в области качества. / Г. А. Аверичева, Т. Г. Черкасова. // Химия - 21 век: Новые технологии, новые продукты. Труды Международной научно-практич. конф. - Кемерово: ЗАО ВКК "Экспо - Сибирь", 2002. - С. 21 - 24.
4. Копытов А. И. Химия Кузбасса. Итоги развития, проблемы и перспективы. / А. И. Копытов. // Химия - 21 век: Новые технологии, новые продукты. Труды Международной научно - практич. конференции. - Кемерово: ЗАО ВКК "Экспо - Сибирь", 2002. - С. 4 - 6.
5. Нянюшкин Ю. И. Защита сооружений и армированных конструкций модифицированными композициями на основе жидких стекол. / Ю. И. Нянюшкин, Ф. И. Анацкий. // Обзорная информация. Сер.: Противокоррозионная защита. / ВНИИК. - М.: НИИТЭХИМ, 1983. – 40 с.
6. Субботкин М. И. Кислотоупорные бетоны и растворы. / М. И. Субботкин, Ю. С. Курицына. - М.: Стройиздат, 1967. – 136 с.
7. Анацкий Ф. И. Механизированная технология выполнения противокоррозионной защиты сооружений силикатополимерными растворами. / Ф. И. Анацкий, Ю. И. Нянюшкин, Т. В. Карпова. // Обзорная информация. Сер.: Противокоррозионная защита. / ВНИИК. - М.: НИИТЭХИМ, 1982. – 36 с.
8. Козырин Н. А. Защита от коррозии силикатами. / Н. А. Козырин, В. А. Тимонин. - М.: Металлургия, 1985. - 104с.
9. Тринкер Б. Д. Безусадочные морозостойкие бетоны для замоноличивания стыков железобетонных конструкций сборных башенных градирен. / Б. Д. Тринкер, Т. В. Лазутина, А. А. Луценко. // Специальные бетоны и сооружения. Сборник трудов. - М.: Теплопроект, 1986. - С. 3 - 6.
10. Корнеев В. И. Производство и применение растворимого стекла. / В. И. Корнеев, В. В. Данилов. - Л.: Стройиздат, 1991. - 176с.
11. Патуров В. В. Полимербетоны. / В. В. Патуров. - М.: Стройиздат, 1987. – 288 с.
12. Нянюшкин Ю. И. Химически стойкие силикатополимерные композиции "КОРИАФ". / Ю. И. Нянюшкин, А. В. Белов, Т. В. Карпова. // Обзорная инф. Сер.: Лаки и краски. Противокоррозионная защита. - М.: НИИТЭХИМ, 1991. - Вып. 2. - 26 с.
13. ГОСТ 4.233-86. Растворы строительные. Общие технические условия. - М.: Изд-во стандартов, 1987.
14. ГОСТ 5802-86. Растворы строительные. Методы испытаний. - М.: Издательство, 1987.
15. Рекомендации по изготовлению и применению изделий и конструкций из полимерсиликатного бетона. / Утв. директором НИИЖБ Госстроя СССР. - М.: НИИЖБ Госстроя СССР, 1985. – 42 с.
16. ГОСТ 2524682. Бетоны химически стойкие. Технические условия. - М.: Изд-во стандартов, 1983.
17. Аверичева Г. А. Антикоррозионная защита грануляционной башни производства карбамида. / Г. А. Аверичева, Т. Г. Черкасова. // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий. Тезисы докладов II Всероссийской научной конференции, 26 - 28 ноября 2002 г. - Томск, ТПУ, 2002. - С. 43 - 45.

Авторы статей:

Аверичева

Галина Александровна

- зав. лабораторией коррозии и  
огнеупоров центра технической  
диагностики КОАО "Азот"

Черкасова

Татьяна Григорьевна

- докт.хим.наук, проф., зав.  
каф. химии и технологии  
неорганических веществ