

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 666.942

ТУРСУНОВ ЗАРИФ РУЗИМУРДОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРСИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА
ОСНОВЕ КИСЛОТОСТОЙКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ
АППАРАТОВ ЯНГИЮЛЬСКОГО БИОХИМИЧЕСКОГО ЗАВОДА**

5A320404 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

Диссертация

написана для получения академической степени магистра

Научный руководитель:

к.т.н., доц. Мухамедбаева З.А.

Ташкент 2016

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Глава I. Основные сведения об исследованиях жидкостекольных композиций	7
1.1 Строение водных растворов силикатов натрия.....	7
1.2. Полимеробразующие добавки в жидкостекольных композиционных материалах.....	11
1.3. Химическая стойкость полимерсиликатных жидкостекольных композиций, пути её повышения и задачи исследования.....	15
Выводы.....	26
Глава II. Объект исследования	27
2.1. Характеристика сырьевых материалов.....	27
2.1.1 Кварцевые пески Заравшанского месторождения	27
2.1.2 Базальты месторождения Каракия.....	28
2.1.3 Волластонит Койташского месторождения.....	30
2.1.4 Кремнефтористый натрий.....	32
2.1.5 Жидкое натриевое стекло.....	32
2.1.6. Полимерные добавки.....	33
2.2. Методика проведения исследований.....	34
Выводы.....	43
Глава III. Разработка и исследование полимерсиликатных жидкостекольных композиций	44
3.1. Жидкостекольные композиции на основе песков Заравшанского месторождения.....	44
3.2. Физико-химические исследования базальтовых жидкостекольных композиций в агрессивных средах основе полимерных добавок.....	51
Выводы	63
Заключение	64
Список литературы	66

Введение

Актуальность темы диссертации.

Одним из приоритетных задач второго этапа экономических реформ в Узбекистане в условиях формирования и развития рыночных экономических отношений, как подчеркнул Президент Узбекистана Ислам Каримов, является, «... наиболее полное освоение собственных ресурсов при обеспечении экологической чистоты производства. Узбекистан, как ни одна страна Центральной Азии, располагает развитым научно-техническим потенциалом, сильной экспериментальной и производственной базой. Мы обязаны поставить их на службу интересам республики и народа» [1]. В докладе президента РУз И.Каримова говорится «...реализация долгосрочной стратегической цели экономического развития страны выдвигает в качестве основного приоритета продолжение начатой с первых дней независимости политики структурных преобразований и опережающего развития высокотехнологичных современных отраслей и производств, направленной на повышение конкурентоспособности и укрепление позиций Узбекистана на мировых рынках» [2]. Действительно, за последние 10-15 лет в нашей республике произошли и происходят коренные изменения в различных отраслях народного хозяйства, в том числе и в промышленности строительных материалов и стройиндустрии. На Международных Центрально-Азиатских -конференциях «Цементная промышленность и рынок», которые проходили в Ташкенте, отмечалось, что одним из актуальных задач современной строительной индустрии Узбекистана является «... разработка и внедрение энергосберегающих технологий, повышение качества продукции и др.». Подчеркивалось также, что «... с обретением независимости Республики Узбекистан и становлением рыночных отношений, отошла в прошлое погоня за количественными показателями, широкомасштабным строительством однообразных панельных домов и других объектов, изменилась структура спроса на новые объекты.

Все это повлекло за собой изменения структуры предложения строительной продукции» [3].

Проблема защиты оборудования и сооружений от разрушающего действия агрессивной химической среды является актуальной для современной химической, нефтехимической, электрохимической и других отраслей промышленности. Большое разнообразие материалов с различными физическими и химическими свойствами, а также возможность широкого их применения в вышеуказанных областях вызывает необходимость как выбора наиболее подходящего материала, так и способа обеспечения защиты оборудования, что диктует развитие производства новых композиционных материалов и изделий на их основе с комплексом заданных свойств.

Опыт эксплуатации ряда предприятий химической промышленности республики показал, что 20% оборудования обмуровано с применением андезитовой замазки, проницаемой под давлением 0,1-1,0 МПа, разрушаемой под действием воды и выщелачиваемой в кислотах вследствие наличие большого количества пор после отверждения. В результате образования микродефектов в процессе уплотнения наполнителя наблюдается разрыхленность и пористость структуры, в связи с чем, обмуровка оборудования преждевременно разрушается и выходит из строя.

Решение этого вопроса требует организации производства композиционных материалов специального назначения, предназначенных для создания непроницаемой мембраны в подплиточном слое футеровки, при укладке плиток и заполнения швов между ними, при защите емкостей, работающих в сильно агрессивных средах различных отраслей химической промышленности. Наиболее эффективным является разработка жидкостекольных композиций путем отверждения и модифицирования жидких стекол введением активных добавок и получение на их основе материалов для антикоррозионной защиты оборудования химической промышленности. Возможность их применения позволила бы сократить время на

обмуровочные работы в период текущих и средних ремонтов, увеличить срок службы обмуровки и ресурс работы самого оборудования.

В Средней Азии, в том числе и в Узбекистане, имеются потенциальные сырьевые возможности для организации производства непроницаемых коррозионно-стойких композиций. Перспективным является использование волластонитовых, диабазовых и базальтовых пород.

Недостаточный объем научных исследований, подтверждающих целесообразность использования, а также дороговизна известных антикоррозионных материалов, способствуют проведению обширных исследований по разработке непроницаемых высокопрочных коррозионностойких композиций на основе местных сырьевых материалов, в том числе и из отходов других производств и делает их актуальным и перспективным по направлению защиты химического оборудования от воздействия агрессивных сред, что и предопределяет цель настоящих исследований.

Цель исследования.

Разработка эффективных высокопрочных силикатных композиций на местном сырье, обеспечивающих получения футеровки с высокой химической устойчивостью в агрессивных средах.

Реализация поставленной цели предопределена решением следующих задач:

- создание нового класса эффективных композиционных материалов, обладающих высокой прочностью, химической устойчивостью, стойкостью к воздействию агрессивных сред;
- изучение процессов минералообразования, фазового состава при синтезе жидко-стекольных базальтовых и базальто волластонитовых композиций, их химической устойчивости в процессе твердения.

Научная новизна работы:

Выявлена закономерность протекания процессов гидратации и структурообразования жидко-стекольных композиций в средах неорганических кислот.

Установлено, что при гидролизе жидкого стекла непрореагировавшая с кремнефтористым натрием щелочь разъедает зерна наполнителя, в результате обеспечивается более прочная связь наполнителя с гелем кремневой кислоты с образованием щелочных гидросиликатов, переходящих при увлажнении в гелеобразное состояние. Структура упрочняется за счет повышения кремнеземистого модуля, поскольку такие стекла более полимеризованы и имеют плотную структуру своего кремнекислородного каркаса. Тем самым создаются наилучшие условия для высокой цементации частиц диабаз, базальта и волластонита с формированием композита с монолитной, высокопрочной, водо- и кислотостойкой структурой.

Практическая значимость работы - установлена возможность применения силикатной композиции для футеровки химического оборудования, работающего в агрессивных средах.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 5 научные работы.

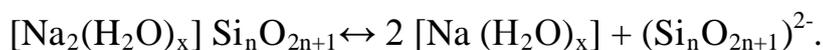
Структура диссертации. Диссертация написана на 73 страницах электронного текста, включает 5 таблиц и 18 рисунков, список использованной литературы состоит из 75 наименований.

Глава I. Основные сведения об исследованиях жидкостекольных композиций

1.1. Строение водных растворов силикатов натрия

Исследованию свойств жидких стекол и изделий, полученных на их основе, посвящены работы многих специалистов: А.И. Жилина [4], П. Н. Григорьева и М. А. Матвеева [5-7], Р. Айлера [8], В. В. Тарасова [9], И. Е. Неймарка [10-18]. Образование жидкого стекла в процессе растворения силикат-глыбы, как и взаимодействие щелочи с кремнеземом (мокрый способ), проходящее [5] в четыре стадии, связано с появлением в щелочном растворе катионов натрия, гидроксила и кремниевой кислоты. При этом растворение безводных силикатов идет по принципу выщелачивания [13-14], а не в результате перехода в раствор, щелочной и кремнеземистой части в соответствии с исходным составом стекол. Интенсивность взаимодействия ионов с молекулами воды может быть охарактеризована энергией гидратации, представляющей изменение изо-барно-изотермического потенциала при переходе ионов из вакуума в раствор [15]. Постепенное ослабление связи O-Na и отрыв щелочных ионов, обусловленное выигрышем энергии и процессе гидратации образующихся ионов, вызывает переход натрий-катионов в раствор и ионов водорода - в стекло. Образование кремнеземистой пленки, препятствующей отрыву кремнекислородных комплексов от каркаса стекла, затрудняет переход катионов натрия в раствор [16, 17].

Согласно [6], переход в раствор катионов натрия в гидратированных формах кристаллического и стеклообразного силикатов натрия происходит значительно быстрее, чем из негидратированных форм, поэтому равновесное состояние гидратированных ионов Na в растворе устанавливается сравнительно быстро и, по-видимому, протекает по уравнению



Как следует из [19, 22], растворы с соотношением $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ не превышающим 2:1, не являются коллоидными, и лишь для

высокомолекулярных силикатов натрия характерны свойства лиофильных золей, о чем свидетельствуют кривые изменения вязкости. К этому же выводу пришел Хегг, Р.Неуман и П. Дебай [23], изучившие светорассеяние растворов натриевых силикатов различных модулей,

В умеренно сильных растворах дисиликата натрия с соотношением $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=2:1$ присутствуют только простые дисиликатные ионы. Это подтверждает и величина молекулярного веса [8]. Так, при соотношении $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$, равном 2,03 : 1, молекулярный вес оказался равным 150, что лишь незначительно отличается от молекулярного веса дисиликата натрия. Харман [8] полагает, что при соотношении $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$, равном 1:1, в водных растворах щелочных силикатов существуют гидратированные катионы натрия, гидроксил - ион и анион SiO^{2-}_3 .

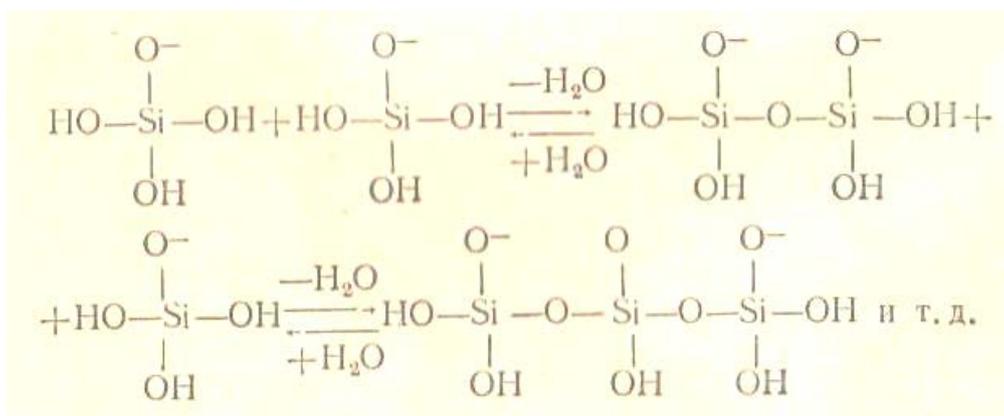
Изучение Н.С. Домбровской и М.Р. Мительман [24] системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ показало, что составы технических жидких стекол располагаются в области ненасыщенных растворов девятиводного дисиликата натрия.

Исследования в области высокомолекулярных соединений [21, 23—25], позволившие провести аналогию между этими соединениями и жидкими стеклами, дают основание отнести последние к растворам полимеров. Об этом, в частности, свидетельствует S-образный вид реологических кривых растворов жидкого стекла, обусловленный эффектами деформации и ориентации структурных элементов, когда часть связей, разрушенных под действием приложенных нагрузок, восстанавливается, а затем разрушается, и т. д.

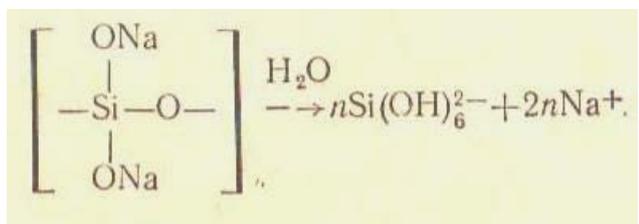
По данным Н. Ю. Икорниковой [26], при растворении мета-, и дисиликата натрия образуются соответственно анионы SiO^{2-}_3 и $\text{Si}_2\text{O}^{2-}_5$. Повышение концентрации кислотного окисла вызывает их укрупнение или образование полианионов, приводящее к коллоидации растворов. Предполагается, что в случае истинных растворов анионный комплекс размером менее 10 Å состоит из четырех групп SiO_4 , в то время как в коллоидных растворах размер анионного комплекса из 5-50 групп SiO_4

доходит до 20 Å. При большем содержании групп SiO₄ в анионном комплексе образуются нитевидные кристаллы SiO₂ с поперечным сечением 20 Å.

По [27] в очень разбавленных растворах щелочные силикаты диссоциируют на катион натрия и мономерный анион [H₂SiO₄]⁻, который в результате поликонденсации в более концентрированных растворах образует полимеры разной степени полимеризации по схеме



При этом равновесие между полимерными и мономерной формой анионов определяется содержанием SiO₂, концентрацией и pH раствора. Согласно [22], растворение кристаллического безводного метасиликата приводит к его деполимеризации и образованию метасиликатного иона:



Растворение же дисиликата приводит к его деполимеризации и появлению дисиликатных ионов. Как следует из [24], водные растворы силикатов натрия являются лиофильными коллоидными системами,

свойства которых определяются размерами и разветвленностью макромолекул [28]. По аналогии со строением фосфатных стекол [29, 30] жидкие стекла рассматриваются как растворы неорганических полимеров, свойства которых в значительной степени зависят от разветвленности полимерных кремнекислородных анионов, подвижно-с МІ и степени гидратации катионов щелочного металла [31]. М.А. Матвеев и А.И. Рабухин на основании определения вязкости и электропроводности, плотности [32] и сжимаемости [33] более ста различных по концентрации и силикатному модулю стекол, синтезированных мокрым способом, установили, что жидкие стекла представляют собой истинные растворы щелочных силикатов [34], характеризующиеся свойствами электролитов и растворов полимеров. Однако в отличие от последних, жидкие стекла содержат не полимерные макромолекулы, а мономер-катионы щелочного металла и полимерные кремне-кислородные анионы с небольшой степенью полимеризации.

Согласно [35], жидкое стекло представляет собой золь, мицеллами которого являются гидратированные ионы щелочного силиката. При этом гидратированные ионы дисиликата представляют собой ленточный неорганический полимер, состоящий из четырехчленных колец с анионом $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$, а трисиликата - из шестичленных колец с повторяющимся радикалом - $[\text{Si}_3\text{O}_7]^{2-}$. Мицеллярное строение водных растворов силикатов натрия допускается и в работе [36], в соответствии с которой ядром мицеллы могут являться не только частицы SiO_2 , но и стекловидный силикат натрия.

Таким образом, однозначного представления о строении водных растворов силикатов натрия не существует. Однако если учитывать связь строения жидких растворов с их физическими свойствами [37], в частности, связь электрических свойств жидкостей с ближним порядком в них [38], а также зависимость вязкости жидкости от ее строения [39] и т. д., то становится очевидным правомерность выводов, полученных при изучении строения растворов силикатов натрия на основе определения вязкости,

электропроводности, плотности и других физических свойств [13, 32, 33].

1.2. Полимеробразующие добавки в жидкостекельных композиционных материалах

Полимерсиликатные композиции представляют группу новых прогрессивных материалов для строительства. Их основу составляют жидкие силикатные стекла, преимущественно натрийсиликатное, а модификаторами служат порошки, растворы и дисперсии полимеров различного вида: каучуки, термопласты, мономеры и олигомеры. Наиболее эффективно применение латексов каучука. Существенную роль играют наполнители - минеральные и органические, особенно гидролизный лигнин.

В числе минеральных вяжущих для производства тепло- и звукоизоляционных материалов всё большее применение находят водорастворимые силикаты натрия и калия, образующие группу жидкостекельных вяжущих является способность прочно сцеплять пористые минеральные и органические, особенно древесно-растительные наполнители и получать, таким образом, эффективные изоляционные материалы.

Наряду с отмеченными достоинствами жидкостекельные вяжущие имеют недостатки: ограниченную водостойкость, неплотность структуры, усадочные дефекты, вызванные особенностями твердения коллоидных систем.

Для улучшения свойств материалов предложено модифицировать жидкие стёкла полимерами или полимерообразующими органическими добавками. Получаемые таким путём композиции называют полимерсиликатами. Создание полимерсиликатных систем и эффективных композиционных материалов на их основе является новым направлением в строительных технологиях и строительном материаловедении.

Развитие научных представлений о взаимодействии органических полимерных соединений с растворимыми силикатами, способными находиться в коллоидном состоянии и приобретать при твердении полимерные формы, открывает путь к совершенствованию технологии изоляционных материалов на полимерсиликатных вяжущих.

Растворимые силикатные стекла относятся к минеральным вяжущим, так же как цемент, гипс, известь и др., но в отличие от них твердеют по механизму полимерных соединений. Они могут быть дополнительно модифицированы полимерами или полимерообразующими соединениями - мономерами, олигомерами водными растворами и дисперсиями полимеров и др. В результате получаются материалы аналогичные по технологии полимерцементным композициям.

Известно что полимерцементные материалы рассматриваются как композиционные их основу составляет матрица затвердевшего минерального вяжущего с распределенным в ней затвердевшим полимером (поливинилацетат, полиакрилаты, каучуки, эпоксидные, фурановые и карбамидные олигомеры и др.) присутствие полимеров даже в небольших количествах заметно улучшает свойства полимерцементов повышается адгезия, ударопрочность, водо-, морозо- и химическая стойкость. Снижается хрупкость жесткость, водопроницаемость, электропроводность, электростатичность. Аналогичным образом улучшаются свойства полимерсиликатов. Улучшение свойств объясняется структурными особенностями полимерминеральных систем: характером распределения полимеров в матрице, формой полимерных включений, их взаимодействием с перовой структурой и наполнителями в материале и др.

Улучшение структуры и повышение плотности жидкостекольных композиций при добавлении к ним полимеров объясняются механизмом твердения растворимых щелочных силикатов (растворение коллоидные процессы, гелеобразование). До и после отверждения жидкостекольные композиции представляют собой гетерогенные системы. Присутствие в них

различных фаз придаёт таким системам малую устойчивость. Обладая большим запасом свободной поверхностной энергии, силикатные системы, в соответствии со вторым законом термодинамики, самопроизвольно отдают часть свободной поверхностной энергии, совершая при этом работу сжатия.

Растворы жидкого стекла с добавками полимеров эффективно используются в составе вяжущих для древесных композитов. Это материалы невысокой плотности, содержащие легкие пористые заполнители, предназначенные в основном для теплоизоляции. Заполнителями служат древесные стружки, опилки, кора, дробленые стебли хлопчатника, рубленая смола, виноградная лоза, а также крупные частицы гидролизного лигнина.

Эффективность применения жидкостекольных вяжущих для древесных композитов обусловлена отсутствием отрицательного влияния органических экстрактов древесины на процесс твердения и достаточно высокой адгезионной прочностью. Кроме того, жидко стекольное вяжущее нейтрализует кислотные остатки лигнина что также способствует получению прочных и легких теплоизоляционных лигносиликатов.

Дополнительным преимуществом является возможность поризации вяжущего благодаря способности жидкостекольных растворов образовывать в присутствии органических добавок устойчивую пену. Таким образом, в древесных композитах для теплоизоляции природная пористая структура заполнителей может удачно сочетаться с поризованной структурой матрицы, обеспечивая заданные физико-механические свойства материала.

Положительной особенностью лигнина как заполнителя теплоизоляционных материалов является его формостабильность, постоянство контакта поверхности зерен с пленкой вяжущего, поскольку при влажностных воздействиях лигнин практически не набухает. Предложены несколько составов лигносиликатных теплоизоляционных материалов с использованием в качестве вяжущего комбинированных систем из жидкого стекла, латексов, битумно-латексных дисперсий, шлаков. Лигнин с размером частиц 0,14-2,5 мм берётся из отвалов, высушивается, сепарируется от

посторонних примесей. Вместе с лигнином наполнитель может содержать древесные или растительные частицы. Наличие в составе материала мелких (менее 0.15 мм) частиц наполнителя из лигнина и более крупных древесных частиц размером 15-25 мм образует композит двухуровневой структуры, позволяющей регулировать свойства в широком интервале показателей.

Объединение в лигнодревесных материалах двух связок - полимербитумной и жидкостекольной позволяет получить материал с тепло- и гидроизоляционными свойствами. Это достигается тем, что жидкое стекло закрывая поверхностные поры древесных частиц, образует закрыто-пористую систему наполнителей характерную для теплогидроизоляционных материалов. Полимербитумная часть связки защищает жидкостекольную составляющую матрицы от действия влаги и обеспечивает водостойкость материала.

Меняя количество лигнина в пределах 40-65 мас. %, можно варьировать теплопроводность материала от 0,14 до 0,05 Вт/м С, а изменяя плотность теплогидроизоляции с 500 до 800 кг/м³ за счет количества жидкого стекла обеспечивать прочность, водостойкость и трещиностойкость изоляции. По сравнению с битумно-перлитовой теплогидро-изоляцией, новый материал на комбинированной битумно-полимерсиликатной связке имеет ряд преимуществ [40].

При одинаковой, примерно, плотности материала из лигнина на жидкостекольном вяжущем с органическими добавками в 1,5-2 раза прочнее, чем материал из вспученного перлита, хотя, казалось бы, минеральный наполнитель, как более жесткий, должен был обеспечить большую прочность каркаса. Коэффициент теплопроводности лигнобитумно-полимерсиликатного композита меньше, чем у перлитобитумного в 2-2.5 раза, а водопоглощение в 5-6 раз [41].

Дальнейшим направлением использования полимерсиликатных композиций является создание изоляционных материалов — древесных и лигнодревесных композитов на поризованном силикатном

(жидкостекольном) и полимерсиликатном вяжущих, обладающих высокой адгезией к целлюлозным материалам. В этом случае возможно выравнивание или близкое соответствие прочности и теплопроводности матрицы и заполняющих (усиливающих) компонентов.

1.3. Химическая стойкость полимерсиликатных жидкостекольных композиций, пути её повышения и задачи исследования

Химическая стойкость кислотоупорных замазок, растворов и бетонов обуславливается свойствами продуктов реакции, выделяющихся при твердении, а также свойствами непрореагировавшего щелочного силиката, дозировкой инициатора твердения, природой и количеством заполнителей. Водостойкость силикатных композиций зависит главным образом от содержания в их составе свободного непрореагировавшего с кремнефтористым натрием жидкого стекла. Чем полнее пойдет реакция взаимодействия щелочи с инициатором твердения, в результате которого образуются малорастворимые продукты, тем выше будет стойкость материала при действии воды. Авторами [42,43] была решена задача повышения водостойкости жидкостекольных композиций с помощью природного волластонита, используемого в качестве специальной добавки, который в порах поверхностного защитного слоя разлагается под воздействием кислот с выделением дополнительного количества кремневой гели.

Суждения различных исследований о влиянии отдельных факторов на стойкость кислотоупорных растворов и бетонов при воздействии химических реагентов противоречивы. Например, немецкая фирма «Farbwerke Hochst» вместо растворов жидкого стекла рекомендует принимать порошкообразные силикаты натрия и калия, и сухую смесь затворить водой или водными растворами полимеров [44].

Для затворения рекомендуется использовать водные растворы поливиниловых эфиров (бутират, бензоат поливинила, поливинилацетат и т.п.) или сополимеры винилового эфира и метилкольных производных поливиалкиламида. Модуль натриевого жидкого стекла должен быть в пределах 2,0-3,5, а калиевого 1,7-2,3. Такие кислотоупорные замазки стойки к концентрированным растворам сульфата аммония, раствора NaOH до 10%, водного раствора гипохлорида соды, до 50% H_3PO_4 , до 10% HCl и H_2SO_4 , водяных паров.

С.Б.Рагозина и другие [45,46] при разработке кислотоупорной связки вместо Na_2SiF_6 применяли фтористый алюминий в количестве 15-20% от веса щелочного силиката с последующим обжигом смесей при температуре около $900^\circ C$. При этом наблюдалось повышение водостойкости силикатной связки вследствие химического взаимодействия AlF_3 при высокой температуре со щелочным силикатом с образованием водостойкого алюмосиликатного стекла.

С целью снижения влагопоглощения и, следовательно, повышения водостойкости кислотоупорного вяжущего рекомендуется в его состав вводить добавку метилметакрилата (6%), обработанного щелочью. В ряде зарубежных патентов указывается [47,48,49], что в качестве инициаторов твердения кислотоупорных композиций на натриевом и калиевом жидком стекле вместо Na_2SiF_6 применяются титаново-фторитовые соли щелочных металлов (0,5%) в составе цементов, эфиры многоатомных спиртов (эфиры глицерина), алкилэфиры жирных кислот, формамид (2% веса наполнителя), цианамид свинца или другого двухвалентного металла (0,1-10%) и т.д.

В качестве инициаторов твердения рекомендуются смеси полимеров, содержащих кислотные группы или группы, легко переходящие в кислотные (например, сополимер стирола и малеинового ангидрида, а также кремний-фосфорная кислота). Замазки с 2% этой кислоты стойки и к воздействию воды. Высокая кислотостойкость силикатных композиций, объясняется тем, что непрореагировавший щелочной силикат при воздействии кислоты

разлагается, выделяя гель $\text{Si}(\text{OH})_4$, которая коагулирует поры и капилляры материала и препятствует проникновению кислоты в его внутренние слои. Наиболее водостойкие составы получаются при высокой дозировке Na_2SiF_6 , когда содержание неразложившегося щелочного силиката минимально.

В.Г.Батраков [50] проводил интересные термографические исследования силиконовых цементов на основе кремнийорганических соединений. Было известно, что такие цементы хорошо сопротивляются воздействию кислот и разведенных щелочей, а также выдерживают высокие температуры. Автором исследованы цементы с добавками 0,1% ГКЖ -94, 0,2-1,0% смолы нейтрализованной воздухововлекающей добавкой. Термографическому исследованию были подвергнуты продукты гидратации систем C_3S - ГКЖ -94 - вода, CaO - ГКЖ-94- H_2O , как наиболее интересные.

Термическая кривая гидратированного C_3S имеет три характерные эндотермического эффекта: первый при 80°C связан с удалением гигроскопической и адсорбционной воды из гелеобразных продуктов гидратации алита - гидросиликатов кальция; второй эффект при 520°C связан с дегидратацией $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и третий при 850°C - декорбанизацией CaCO_3 . При введении 12% от веса навески добавки ГКЖ - 94 в состав этих препаратов характер термограмм меняется: на кривых появляются экзотермические пики при 360°C - 465°C . При введении в состав алита 20% ГКЖ-94 наблюдается экзотермический пик при 540°C . Появление указанных экзотермических эффектов автор объясняет разрывом связи Si-C и Si-O в цепи полисилоксанов. По данным В.Г.Батракова [50] уже при 250°C начинаются незначительная деструкция, а при 300°C происходит интенсивный распад полимера с разрывом связи Si-C, как менее энергетически устойчивой. Для разрыва связи Si-O требуется преодолеть значительный энергетический барьер. Начало разрушения этой связи наблюдается при 300°C , а при 400°C и выше разрушение идет очень интенсивно.

С ростом величины добавки на кривых обеих исследованных систем отмечается постепенное уменьшение размера эндоэффекта при 520°C и при

введении 20%) ГКЖ-94 впадина дегидратации оказывается в 3-4 раза меньше, чем на кривых чистого препарата без добавки. Это свидетельствует о процессе связывания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ который протекает тем интенсивнее, чем больше добавка ГКЖ-94. Тот же автор с сотрудниками [51], изучали силикатные замазки повышенной водостойкости, применяя в качестве добавки полимеры ряда предельных углеводов, устойчивых в кислых средах. Результаты испытаний показали, что оптимальная дозировка полимера составляет 1-5% веса жидкого стекла - (Na_2SiO_3). При этом получены составы, повышающие прочность кислотоупорных замазок на 18-38% по сравнению с прочностью образцов без добавки. Наблюдаемое в отдельных случаях некоторое снижение прочности в ранние сроки при выдерживании образцов в агрессивных средах авторы объясняют распадом комплексных солей, образовавшихся при взаимодействии кремнефтористого натрия и растворимого силиката. Однако, авторами не учтено, что присутствие добавок кремнийорганических соединений несколько замедляет процесс структурообразования цементного теста.

Несмотря на имеющиеся различия в точках зрения исследователей по химизму процесса твердения кислотоупорных цементов, несомненным является то, что применение органических соединений, в частности, растворов полимеров, пластификаторов, кремнийорганических и т.п. соединений, положительно сказывается на водостойкости, кислотостойкости, механической прочности, уменьшении пористости и других свойствах кислотоупорных изделий. Положительное влияние органических соединений при применении их в комплексе с кислотоупорами не могло остаться незамеченным и, как следствие, вызвало огромное количество работ, посвященных данному вопросу. Так, например, Ю.Г.Слизов, М.А.Гавриленко и др. [52] предложили полимерсиликатную смесь, состоящую из жидкого стекла, ненасыщенной полиэфирной смолы и кислотостойкого заполнителя. Для повышения водостойкости,

прочности при сжатии и отверждения авторы добавляют в смесь высокомолекулярные фракции кубового остатка полиизоцианатов и кремнефтористый натрий.

Ряд авторов предлагают полимерсиликатные смеси, содержащие в качестве органической добавки различные вещества: низкомолекулярный полиэтилен (0,3-0,9%) [52], полиэфирную смолу (0,64-0,65%), фурфуроловый спирт (0,38-0,39%), низкомолекулярный полиэтилен (0,26-0,76%) [8], кубовые остатки производства фурфуролового спирта [15].

Ю.И. Нянюшкин с сотрудниками [53] вводят в силикато-полимербетонную смесь, кроме традиционных компонентов, 2÷3% фурфуролового спирта и столько же фенолформальдегидной смолы - с целью повышения термостойкости, предела прочности при изгибе, деформативности при воздействии повышенных температур. Эта же смесь в качестве армирующего заполнителя и для получения тонкослойных покрытий содержит 9-14% волокнистого серпентин-хризотила.

Группа авторов [27] предлагают кислотостойкую композицию, включающую жидкое стекло, Na_2SiF_6 , диабазовый порошок и дополнительно сульфатно-спиртовую барду (0,4-2,0%) с целью повышения подвижности, снижения плотности и увеличения сроков схватывания.

Матвеев М.А. [32,33] с сотрудниками исследовали свойства полимерсиликатных замазок в футеровках котлов для варки сульфитной целлюлозы регенерационных цистерн, емкостей, скрубберов и т.п. Авторами определены оптимальные количества полимерных добавок, вводимых в андезитовые замазки, устойчивые к воздействию варочной кислоты, на растворимом основании а также воды; разработаны составы замазок, рекомендуемых для установки плиток при капитальных и текущих ремонтах, создания «мембранного» слоя, для расшивки и промазки швов. Наилучшими замазками признаны ПСЗ-1 и ПСЗ-3 в состав которых входит (в масс ч.) жидкое стекло - 48, андезитовая мука - 100, Na_2SiF_6 - 12,3 (от массы жидкого стекла) полимерной добавки латекс СКС -65-ГП (в замазке ПСЗ-1) и 3%

фурфурилового спирта (в замазке ПСЗ-3). Авторами изучены свойства полимерсиликатных замазок, в том числе кислотостойкость (89,0 и 95,5 соответственно), предел прочности при сжатии МПа (30 и 35,8) и другие свойства. По всем показателям они дали вполне удовлетворительные результаты.

Ученые Санкт-Петербургского Государственного технологического института предлагают кислотоупорный цемент на основе гидратированных силикатов натрия. Они исследовали клеящие свойства кислотоупорных цементов, содержащих твердые водорастворимые гидросиликаты натрия в качестве связующих. Показано, что применение быстрорастворимых силикатов натрия позволит создать кислотоупорные композиции, не уступающие композициям на жидком стекле.

Японский ученый [54] патентует кислото- и щелочестойкие облицовочные материалы, получаемые из смеси, содержащей наполнитель, например, песок (10-60%), силикат натрия (10-50%), одну из солей Na_2SiF_6 и AlPO_4 и 10-50% цемента на основе оксида алюминия. Как пример, приводится смесь, содержащая в %: 60 кремнеземистого песка, 10 глины, 10 силиката натрия, 5 Na_2SiF_6 и 15 алюминатного цемента; смешивали с необходимым количеством воды, в результате чего получалась композиция с хорошей текучестью и удобоукладываемостью, которая затем наносилась на поверхность и твердела при комнатной температуре с образованием кислото- и щелочестойкого покрытия.

Японские ученые [54] предлагают кислотостойкую композицию для дымовых труб, увеличивающую срок их службы. В предлагаемом способе получения материала для печных труб имеется материал с мольным соотношением $\text{CaO}:\text{SiO}_2=0,05-0,3$ (I) и материал с $\text{CaO}:\text{SiO}_2=0,60-1,20$ (II), содержащие силикат, известь, армирующее волокно и воду. Эти смеси формируются в панели с двухслойной структурой, причем один слой содержит материал (I), а второй - материал (II). Панели твердеют в гидротермальных условиях, высушиваются, затем слой материала (I)

пропитывается кремнеземистым вяжущим и вновь высушивается. Слой из материала (II) характеризуется хорошей теплостойкостью и теплоизоляционной способностью и слой из материала (I) - хорошей кислотостойкостью. Газовый канал трубы футеруется двухслойными панелями таким образом, что с потоком отходящих газов контактирует кислотостойкий слой. Благодаря использованию предложенных панелей теплостойкость, теплоизоляция, кислотостойкость и долговечность дымовых труб возрастает.

Ученые [55,56] Харьковского политехнического института предлагают кислотоупорную бетонную смесь, включающую (в масс.%) жидкое стекло 2-6, силикагель 6-10 и молотый кварцевый песок (остальное).

Бетонные смеси перед термовлажностной обработкой выдерживают 2-4ч. В этот период силикагель реагирует со щелочами, образуя высокоосновные щелочные гидросиликаты. Условия термовлажностной обработки температура 90-100°C и давление 1 атм.

Ким с сотрудниками [40] предлагают сырьевую смесь для изготовления кислотоупорной композиции, включающую: (масс.%) жидкое стекло 22-28, кремнефтористый натрий 0,22-2,8, органические добавки 0,22-1,1, нефелиновый антипирен 1,1-3,36, остальное-заполнитель. Нефелиновый антипирен повышает механическую прочность и водостойкость композиции. Предлагаемый материал может быть использован для антикоррозионного покрытия из кислотоупорного материала.

Японский ученый [57] предлагает состав композиции для изготовления футеровочного материала, отличающейся высокой прочностью и стойкостью к действию кислот и нагреванию.

В ее состав входят (в масс.ч.): 100-портландцемента, 20-200-обожженного глиняного (шамотного) раствора, 10-50 калиевых квасцов и необходимое количество заполнителя. Обожженная глина связывает свободную известь, выделяющуюся при твердении портландцемента и

повышает теплостойкость и прочность футеровочного материала, квасцы придают ему кислотостойкость.

Чимкентские ученые [58] изучали влияние отрицательных температур на химическую стойкость порфиритового кислотоупорного цемента.

Образцы из этого цемента на основе жидкого стекла выдерживали при -3, -7 и 0°C в течении 3, 14, и 28 суток. Прочность образцов, твердевших 3 и 14 суток при -3° и -7°C составила от 27,5 до 30,2 МПа. Образцы после пребывания при указанных отрицательных температурах были помещены в 1-5% растворы соляной кислоты. Авторами отмечается, что наименьшая степень коррозии наблюдалось в 1% растворе, а наибольшая - в 5% растворе. Процесс твердения порфиритовых цементов, замороженных при низких температурах и подвергшихся действию соляной кислоты при нормальной температуре протекает аналогично твердению незамороженного цемента.

Группа авторов из Калужского филиала ВНИПИ металлургии [59] предлагают композицию для изготовления кислотоупорных изделий, включающую: жидкое стекло отход производства SiCl_4 , базальтовый песок, базальтовый щебень и диабазовая мука. С целью повышения прочности и водостойкости изделий она дополнительно содержит эпоксидный компонент.

Автор [31] предлагают массу для приготовления кислотоупорных изделий, включающую жидкое стекло, кварцевый песок, диабазовый порошок и отвердитель. В качестве отвердителя применены отходы производства нитрофомных со следующим химическим составом: (в масс. %):

12,5 NH_4NO_3 ; 10,05 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; 9,76 CaHPO_4

28,15 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$; 21,82 KNO_3 , 11,57 NH_4Cl

и остальное - осадок. Отвердитель повышает механическую прочность и кислотостойкость изделий. Состав композиции (масс. %): 30-40 жидкого стекла, 9-14 кварцевого песка, 1-1,5 отходов.

И.В.Димаков с сотрудниками [33] предлагают кислотоупорную замазку, включающую жидкое стекло (м.г): 96-100, Na_2SiF_6 18-22, андезитовую муку 200-240 и добавку для повышения адгезии,

кислотостойкости и водостойкости - порошкообразный концентрат сульфитно-дрожжевой бражки 1-3 - отход производства целлюлозно-бумажной промышленности.

Данная замазка отличается тем, что с целью повышения ударной прочности и упрощения технологии приготовления она содержит в качестве добавки сополимер акрилонитрила с бутадиенстирольным каучуком и KMnO_4 . Состав замазки (в%): жидкое стекло 30-35, Na_2SiF_6 -3-4, сополимер акрилонитрила с бутадиенстирольным каучуком 0,3 -2,5, гликол 0,01-0,09, кислотостойкий наполнитель - остальное. Данная технология приготовления замазки позволяет ее приготовлению в условиях производственной площадки, при этом повышается прочность на упор не менее, чем на 2,8 МПа, а на сжатие не менее, чем на 6,8 МПа, повышается коэффициент водо-, кислото- и щелочестойкости на 2-3%.

Ученые [59] предлагают полимерсиликатную смесь для изготовления кислотостойких изделий. Включает она жидкое стекло /%/: 10,9-12,5, кремнефтористый натрий 1,6-1,8, андезитовую муку 14-16, кварцевый песок 28-30, малоиницированную фенолформальдегидную смолу (ФФС) 2,3 -7,6 бутилцеллюлозоляна 0,7-2,4 и остальное - гранитный щебень.

Органические вещества повышают прочность при изгибе и растяжении, снижают внутренние напряжения в изделиях и кроме того, малоиницированный ФФС выполняет роль сшивающего агента и, адсорбируясь на частицах наполнителя, способствует образованию химических связей связующего с наполнителем.

Ю.И.Нянюшкин [53] изучал взаимосвязь химического состава и прочности кислотоупорного камня на основе жидкого стекла и кремнефтористого натрия. Им исследована зависимость прочности кислотоупорного цемента от количества и дисперсности кремнефторида натрия при разных условиях сушки и коррозии. Согласно полученных результатов и литературных данных найдена корреляция между зависимостью прочности материала воздушно-сухого твердения от

разных факторов и аналогичной зависимостью содержания титруемой щелочи в затвердевшем продукте. Используя представление о содержании в затвердевших связях непрореагировавшего жидкого стекла с высоким соотношением $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ дано объяснение этой корреляции, согласно которой и твердении цемента происходит два последовательных процесса структурообразования: образование коагуляционно-конденсационной связи дисперсной структуры геля с точечными контактами между частицами в ранние сроки твердения и образование конденсационной структуры с фазовыми контактами по мере высыхания непрореагировавшего жидкого стекла. Количественное соотношение между двумя фазами, о котором можно судить по содержанию титруемой щелочи, определяет прочность цемента и его поведение при сушке и коррозии в воде или кислоте.

Японский ученый [47] предлагает состав композиции для изготовления футеровочного обмазочного материала, обладающей повышенной прочностью и огнестойкостью, стойкостью к действию кислот, щелочей и воды, а также к разным изменениям температуры. В состав композиции входят 100 м.г. - цемента (обычного, быстротвердеющего или низкотермичного портландцемента), 0-10 гипсового вяжущего материала (двуводного или обожженного гипса), 4-30 калиевых квасцов, 0,2-10 - кремнефтористого натрия, 50-200 обожженного глиняного раствора (лучше шамота) и другого заполнителя (кварцевый песок, дробленый бой фарфора и кирпича, вермикулит, вспученный кремнезем и т.п.).

Исследовано поведение предварительно напряженных элементов из полимерсиликатного бетона на жидком стекле со стеклопластиковой арматурой при центральном растяжении и поперечном изгибе. Даны рекомендации по расчету длины зоны передачи напряжений, предельного значения предварительного напряжения арматуры, ширины раскрытия трещин и других характеристик [61].

Приведены исследования по определению физико-механических характеристик серных бетонов (плотность, прочность при изгибе и стадии), а также их стойкости в растворах неорганических (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , H_3PO_4) и органических (уксусная, лимонная, муравьиная, молочная) кислот [62].

Получены строительные растворы и бетоны на основе стеклобоя и щелочных отходов саранского электролампового завода. Проведена оптимизация композитов, изучены физико-механические, химические, биологические и технологические свойства композитов .

Ученые [62] улучшают свойства кислотостойких бетонов полимерами. В качестве основного модификатора использован фурфурол, в качестве дополнительного - смолы, гидрофобные добавки и пластификаторы. Ими определены механические показатели после выдержки проб в воздушно-сухих условиях, воде и в 3% H_2SO_4 в возрасте 1-3 месяца, а также усадка проб. Установлено, что при модификации кислотостойких бетонов полимерами повышаются как их механические показатели, так и их водостойкость и кислотостойкость.

В США [63] разработан состав бетона, имеющий повышенную устойчивость коррозии в кислотах. На образцы бетона не оказало воздействие испытание в течение 365 суток, путем погружения их в 20%-ную H_2SO_4 , 5%-ную H_2SO_4 и 20%-ную HNO_3 . Основной составляющей частью такого бетона является неорганический полимер в виде алюмосиликата. Его главная цепь - это повторяющиеся элементарные звенья O-Si-O-Al со значительными количествами разветвлений, образующих в итоге устойчивую к кислоте структуру. При смешивании с заполнителями (песком и щебнем) и золой - получается материал, подобный по виду и прочности бетону и имеющий кислотостойкость стекла. Предлагаемый материал может быть изготовлен с использованием стандартного оборудования. Стоимость бетона конкурентоспособна по сравнению с обычными бетонами с защитными покрытиями.

Во всех этих работах жидкостскольные замазки, цементы приготавливаются на основе наполнителя, которые в настоящее время поставляются из других республик СНГ. Организация производства кислотостойких композиций на базе местных сырьевых материалов экономит значительные средства, затрачиваемые на их ввоз.

ВЫВОДЫ

Критический анализ литературы, в которых всесторонне рассмотрены вопросы изучения строения и природы жидкого стекла, роли наполнителей, ускорителей в жидкостекольных композициях, а также их химических и вяжущих свойств позволяет заключить, что ряд вопросов остались почти неизученным. Это вопросы модифицирования жидкого стекла и кинетики его взаимодействия с кремнефтористым натрием, влияние среды твердения. Недостаточно освещенными и противоречивыми являются вопросы взаимодействия между вяжущим и наполнителем, адгезия кислотоупорных композиций к керамическим материалам и использование отходов производства, связанное с экономией природных ресурсов и отходов окружающей среды.

Недостаточный объем научных исследований по указанным вопросам способствует проведению обширных исследований по разработке уникальных антикоррозионных композиций на основе местных сырьевых материалов и отходов производства, что и предопределяет цель настоящих исследований.

Глава II. Объект исследования

2.1. Характеристика сырьевых материалов

2.1.1. Кварцевые пески Заравшанского месторождения

Цель нашей работы заключена во-первых: в модифицировании жидкого натриевого стекла дистиллерной жидкостью отходами производства соды; во-вторых – применением новых местных сырьевых материалов в качестве наполнителей кварцевых песков Заравшанского месторождения базальтов и диабазовой муки Балпантаусского месторождения; в-третьих – модифицирование наполнителей природным волластонитом; в-четвертых – на основе полученных результатов исследований сделать подбор составов кислотостойких композиций для условий работы оборудования.

В опытах использовали жидкое натриевое стекло (ГОСТ 13078-81) плотностью $1,49 \text{ г/см}^3$ с силикатным модулем 2,8, pH – 10,3 кремнефтористый натрий (ГОСТ 87-77), минеральные наполнители (ГОСТ 19384-79), дистиллерная жидкость – шлам очистки рассола CaCl_2 и NaCl в соотношении 2:1. На дифрактограмме кварцевого песка Заравшанского месторождения (рис.2.1.1.1) зафиксированы основные линии, характерные для β -кварца: $d/n = 0,32, 0,243, 0,205, 0,211, 0,195, 0,180, 0,165, 0,152, 0,18 \text{ нм}$.

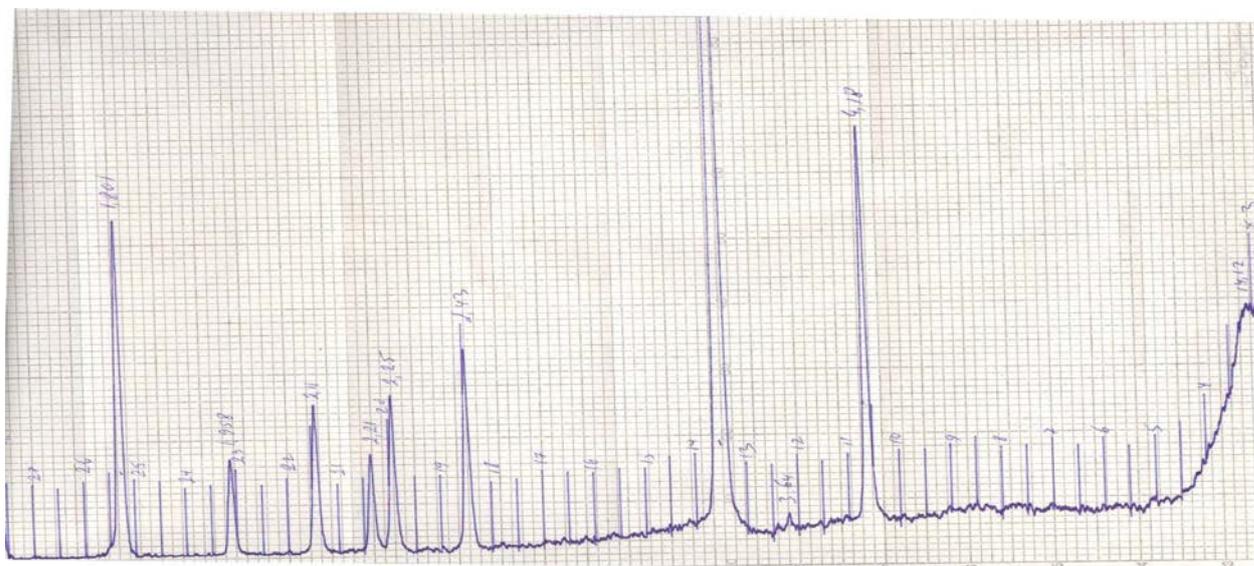


Рис.2.1.1.1. Рентгенограмма кварцевых песков Заравшанского месторождения

Процесс карбонизации жидкого стекла исследовали микроскопическим методом на микроскопе типа NSI-810 с камерой типа Motic Live Imaging Module.

Для упрочнения кислотостойких вяжущих их пропитывают растворами хлоридов магния, кальция, бария. Мы исследовали вопросы структурообразования и формирования свойств кислотоупорных жидкостекольных смесей, содержащих в качестве затворителя к жидкому стеклу дистиллерную жидкость производства кальцинированной соды.

Методика препарирования пленок для этих исследований заключалась в применении бесструктурных коллоидных пленок – подложек толщиной 5 ОА° с последующим нанесением на них тонкого слоя жидкого стекла. Рентгенограммы снимали на ДРОН-3 с CuKa с извлечением отфильтрованным (Fe) в режиме: $U=30kV$; $L=15mA$; $V_{детектора} 20$ м/мин; $V_{дифракционной\ ленты} 600$ мм/ч; предел измерений 1×10^3 имп/с, время проведения испытания 2,5 с; щели $1 \times 2 \times 0,5$ мм. Для получения воспроизводимых результатов пробы сырьевых материалов измельчались до удельной поверхности 10000 см²/г, для чего была использована агатовая ступка. Идентификация рентгенограмм проводилась по таблицам межплоскостных расстояний.

Химический состав исходных сырьевых материалов приведен в таблице 2.1.2.1.

2.1.2. Базальты месторождения Каракия

В роли наполнителей использовали также базальты месторождения Каракия. Используемое месторождение базальтов расположено в Алмалыкском районе в юго-западной строге Чаткало-Кураминского региона. Мощность базальтоидов 600-700 м., протяженность до 7,5 км. Породы представлены отдельными потоками андезито-дацитов, имеющих цвет от

темно-серого до черного. Структура порфиритовая, текстура массивная. Порода состоит из вкрапленников – 20-50% и основной массы. Вкрапленники представлены плагиоклазом, амфиболом, пироксеном и кварцем. Основная масса кварц-полевошпатового состава иногда калийшпатового состава. Вторичные минералы: хлорит, кальцит, турмалин, мусковит, кварц, пелит. Химический состав исходных материалов приведен в таблице 2.1.2.1.

Таблица 2.1.2.1

Химический состав исходных материалов

№	Сырьевые материалы	Состав оксидов, по массе %										
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	R ₂ O	SO ₃	П.п.п	Σ
1.	Кварцевый песок	98,18	0,76	0,13	0,56	0,2	-	-	-	-	0,6	100,43
2.	Базальт	49,1	14,48	9,33	13,2	7,5	0,15	2,23	0,32	0,003	1,55	97,86
3.	Волластонит	37,22	1,00	0,80	42,83	3,95	0,07	0,1	0,19	0,06	12,50	98,72
4.	Na ₂ SiF ₆	27,9	0,10	0,12	0,30	0,30	0,01	-	31,03	0,10	-	59,86
5.	Na ₂ O·SiO ₂	33,24						11,65				44,89

Химический состав средней пробы базальтов, представленный в таблице 1, свидетельствует о том, что содержание Al₂O₃ составляет 15,74%, Fe₂O₃ и FeO – 8,73%, щелочных соединений – 5,03%. Судя по содержанию SiO₂, они относятся к основным видам базальтов. Базальты крепкие, плотные, мелкозернистые, с массивной текстурой, в различной степени выветренные, окрашенные на поверхности окислами железа в бурый цвет. Изредка в породе встречаются обломки диабазов, сложенные кальцитом, а также мелкие выделения плагиоклаза. Структура базальта этого месторождения большей частью интерсортальная, характеризуется беспорядочным расположением плагиоклаза от лабрадора до бентонита в пределах 35-40%, в промежутках просматриваются мелкозернистые агрегаты пироксена 25-40%,

часто присутствуют оливин, рудный минерал до 2% и хлорит 25-30%, температура начала плавления 1180°C.

На рис. 2.1.2.1. представлена рентгенограмма базальтов Каракийского месторождения

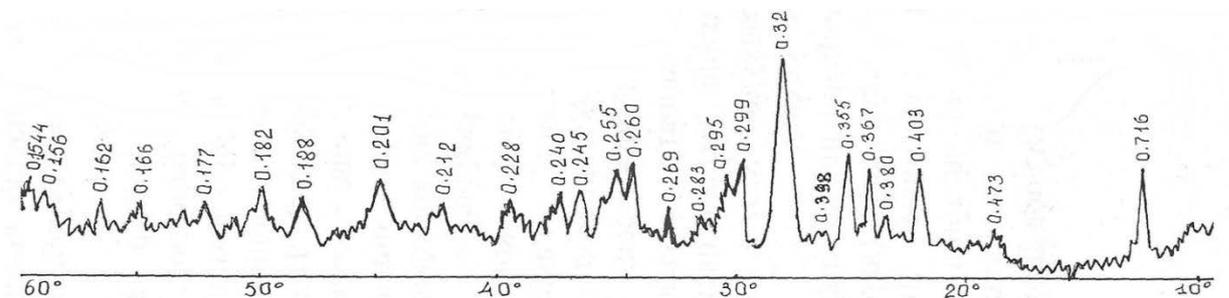


Рис. 2.1.2.1. Рентгенограмма базальтов Каракийского месторождения

Фазовый состав серого плотного базальта представлен: оливином ($d/n=0,245; 0,269$ нм), анортитом ($d/n=0,320; 0,269, 0,403, 0,201$ нм), авгитом ($d/n=0,162; 0,255, 0,295$ нм), гематитом ($d/n=0,260$ нм), магнетитом ($d/n=0,299$ нм), фаялитом ($d/n=0,177$ нм), вьюситом ($d/n=0,242$ нм), каолинитом ($d/n=0,716; 0,355$ нм).

2.1.3. Волластонит Койташского месторождения

Для повышения водостойкости кислотоупорных растворов и бетонов на основе жидкого стекла в их состав наряду с инициатором твердения следует вводить специальные добавки, содержащие активный кремнезем.

Отсутствие на территории Средней Азии таких добавок побудило нас заняться изучением возможности применения волластонита как специальную добавку. Это вызвано тем, что тонкомолотый волластонит под воздействием кислот разлагается с выделением дополнительного количества геля кремневой кислоты в коллоидном состоянии, который совместно с продуктами новообразований кольматирует поры и капилляры материала и препятствует проникновению кислоты в его внутренние слои.

Наиболее перспективным районом по запасам волластонита является Средняя Азия, где насчитывается более 50 месторождений. Крупнейшие из них - Койташское и Кураминское. Запасы Койташского месторождения составляют 13,8 млн. тонн.

Волластонит встречается в 3-х модификациях. Высокотемпературная α -фаза при 1200-1540°C. В основном она встречается в шлаках. При 1125°C превращается в β -фазу, называемую параволластонитом, который при температуре 1200°C превращается в α -фазу. Плавится при температуре 1540°C, разлагается в соляной кислоте, легко переходя из α -фазы в γ -фазу, т.е. волластонит триклинной системы, кристаллы которой представлены в виде табличек по $\{100\}$ или $\{001\}$ с совершенной спаянностью.

Волластонит Койташского месторождения бесцветен, удельный вес 2,9 г/см³. Минералогический состав его представлен следующими минералами:

Волластонит	50-54%
Кальцит	23-25%
Везувиуан	5-8%
Пироксен	5-7%
Кварц	2-6%
Плагиоклаз	2-4%
Калиевый полевой шпат	0,3-1%
Мусковит	0,5%
Биотит	0,5%

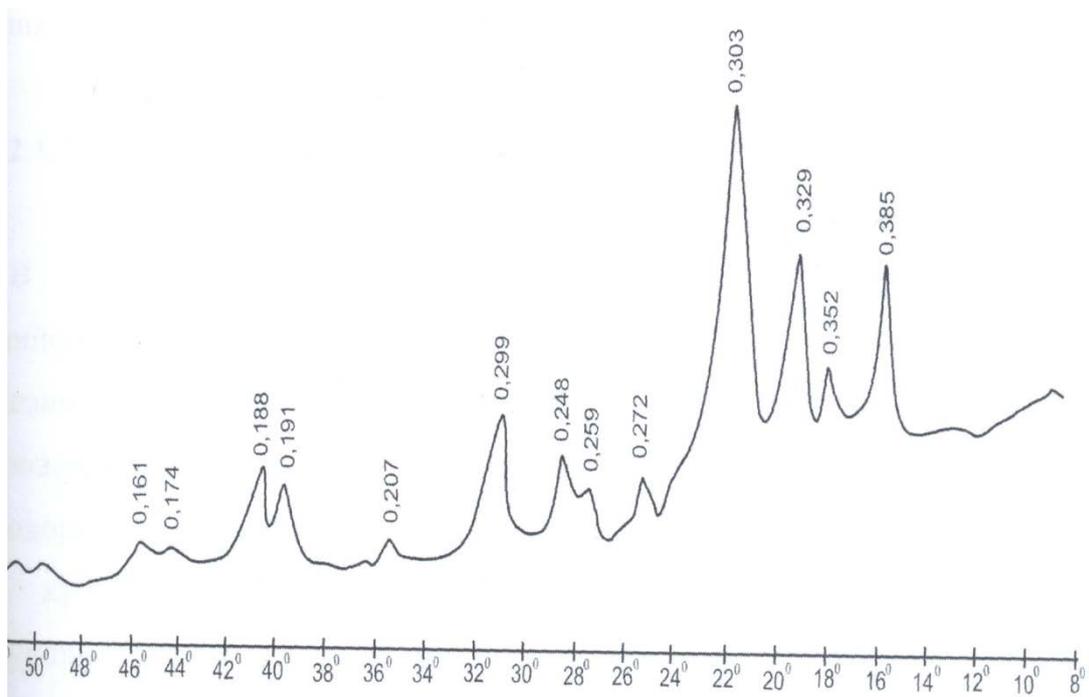


Рис. 2.1.3.1. Рентгенограмма волластонита Койташского месторождения.

2.1.4. Кремнефтористый натрий

Рядом исследователей в роли инициатора твердения применяются различные виды отвердителей.

Однако исследования их приводило к ухудшению отдельных свойств кислотоупорных композиций (прочности, кислотостойкости, водостойкости). Наибольшее распространение получила натриевая соль кремнефтористоводородной кислоты, которая употребляется в виде технического продукта с содержанием чистого Na_2SiF_6 не менее 95% по ГОСТ 87-77 «Натрий кремнефтористый».

В работе использовался кремнефтористый натрий - отход Кокандского суперфосфатного производства.

2.1.5. Жидкое натриевое стекло

Цементирующей основой кислотоупорных композиций служит жидкое стекло, являющееся водным раствором щелочных силикатов. Жидкое стекло

натриевое относится к ромбической системе; бесцветное, показатели светопреломления по В.В.Винчеллу следующее:

$$N_p = 1,513; N_m = 1,520; N_g = 1,528;$$

$$d = 3,04; 2,40; 2,57 \text{ нм.}$$

Нами использовалось натриевое жидкое стекло с влажностью 54%, с содержанием $\text{SiO}_2 = 33,24$; $\text{Na}_2\text{O} = 11,65$, $M_k = 2,85$ и плотностью $1,49 \text{ г/см}^3$ с предприятия «Абдурашит». Примененное стекло соответствует требованиям ГОСТ 13078-81 «Стекло жидкое (натриевое)».

2.1.6. Полимерные добавки

В роли поверхностно - активных добавок применялись кремнийорганические добавки, типа ГКЖ-94; полимерные добавки, повышающие водостойкость и предел прочности при растяжении - фуриловый спирт, фурановая смола и полимерные добавки ряда предельных углеводов.

C_1 - кубовый остаток отход производства фурфурола; содержащий фурфурол-сырец, метилфурфурол до 70-80% и осмоленные производные фурана. C_1 - жидкость темно-коричневого цвета.

C_2 - кубовый остаток производства фурфурилового спирта, состоит из олигомерной части фурфурилового спирта - 56-44,7%; фурфурилового спирта - 23-34,7%; пептадионов - 13-14,88%; других производных и примесей - 4,13%. C_2 - жидкость темно-коричневого цвета со специфическим запахом фурфурилового спирта. C_1 и C_2 - отходы, используемые в настоящее время в производстве кислотоупорных материалов.

Свойства связующих добавок следующие: C_1 - плотность $1,187 \text{ г/см}^3$, потери по массе при 1000°C - 96,9%;

C_2 - плотность $1,084 \text{ г/см}^3$; потери по массе при 1000°C - 98,9%.

2.2. Методика проведения исследований

Зависимость свойств кислотостойких композиций от отдельных факторов изучали в соответствии с ГОСТ 5050-69 «Кварцевый кремнефтористый кислотоупорный цемент» и ГОСТ 310.1-10-89.

Базальты размалывали до тонкости помола 10% остатка на, сите №008, перемешивали с кремнефтористым натрием, заливали жидким стеклом, перемешивали в течении 4-5 млн. до полного смачивания всей поверхности наполнителя и получения пластичного теста. Из теста формовали образцы-кубики 20x20x20 см на предел прочности при сжатии и образцы-восьмерки - для определения прочности на растяжение.

Стойкость материала оценивали 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 180, 360, 540 суток по ГОСТ 310-89. В качестве агрессивных сред применяли 0,5н - HCl; 0,5н - H₂SO₄; 5,6н - HCl; 6,1н - H₂SO₄. Использовали агрессивную среду образующуюся при получении технического спирта на Янгиюльском химическом заводе. Состав: минеральные кислоты 0,5-1%, растительные кислоты 0-12%, плюмбум 2-2,5%, фурфурол 0,035-0,045%, бромистые соединения 1,3-1,5%, органические кислоты 0,3-0,7%, температура в аппарате 90-188°C.

Процесс твердения кислотоупорных композиций изучали методом хранения в агрессивных средах по результатам механической прочности, химической устойчивости, а также по результатам рентгенографического и комплексно-термографического анализов.

Химический анализ сырьевых материалов проводился по методике, разработанной ГОСТом 26423-86. Определения водопоглощения, пористости, объемной массы проводилось согласно ГОСТ 19609.21-89.

1. Определение коэффициента химической стойкости

Для определения коэффициента химической стойкости пользуются данными предела прочности при сжатии образцов, подвергнутых испытанию в растворе кислот.

Коэффициент химической стойкости (КХУ) вычисляли по формуле:
 $KXU_n = G1/G$

где: G1 - предел прочности при сжатии образцов замазки после испытания в кислотах, значение которого есть среднее арифметическое результатов трёх определений, мПа;

G - предел прочности при сжатии образцов замазки, не подвергнутых испытаниям в растворах кислот, значение которого есть среднее арифметическое результатов трёх определений, мПа; п - время испытания.

2. Определение предела прочности замазок при сжатии. Настоящая методика предназначена для определения предела прочности замазок при сжатии. Метод основан на определении силы, при которой наступает разрушение образца во время сжатия его статистической нагрузкой.

Подготовка к испытанию.

Для испытания изготавливают образцы, имеющие форму куба с ребром 20 x 20 x 20 мм. На поверхности образцов не допускаются трещины, вмятины, сколы, обнаруживаемые визуально. У каждого из образцов шлифуют по две взаимно-параллельные плоскости и вычисляют площадь поперечного сечения образца с точностью до 0,001 см². Для испытания берут серию из пяти образцов.

Проведение испытания.

Испытуемый образец с шлифованной поверхностью устанавливается на нижнюю плитку так, чтобы он плотно прилегал к ней гранью, на которую будет передаваться нагрузка (эта грань намечается при подготовке образца).

Каждое испытание проводят со скоростью нагружения на образец равной 100=150 кг/мин. (1,0-1,5 кн/мин) до его разрушения. Затем по шкале фиксируют положение стрелки, при котором произошло разрушение образца. Отсчёт проводят с точностью до 5 кгс (50Н).

Обработка результатов

Прочность замазки на сжатие $\sigma_{сж}$ в МПа ($\text{кгс}/\text{см}^2$) вычисляют по формуле:

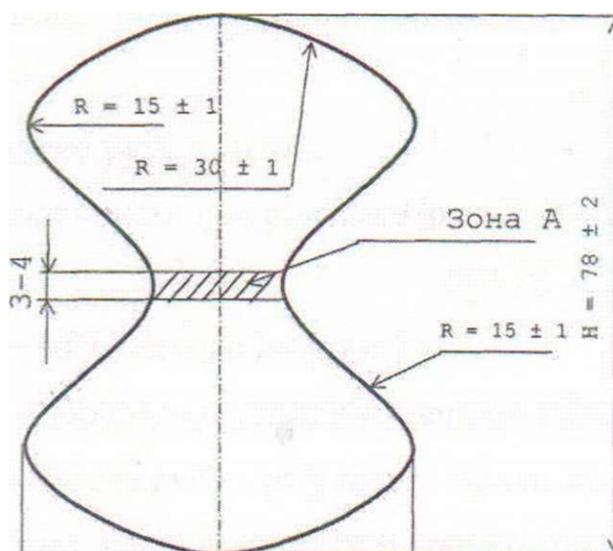
$$\sigma_{сж} = P/F$$

где, P - нагрузка, при которой образец разрушается, /н, (кгс)/;

F - площадь поперечного сечения образца $/\text{мм}^2, \text{см}^2/$.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать 15 отн. %.

3. Определение предела прочности замазок при разрыве.



L - 48

Рис. 2.2.1. Образец для испытания на предел прочности при разрыве.

Эта методика устанавливает метод определения предела прочности замазок при разрыве

Метод основан на определении величины силы, при которой наступает разрыв образца в опасном сечении. Подготовка образцов к испытанию.

Для испытаний изготавливаем образцы "восьмёрки" высотой 78 ± 2 мм, толщиной 23 ± 2 мм. На поверхности образцов не допускаются трещины, вмятины, сколы, обнаруживаемые визуально.

Образцы, имеющие вышеуказанные дефекты, отбраковываем. Образцы, прошедшие визуальный контроль, измеряют в месте опасного сечения и вычисляют площадь опасного сечения с точностью до $0,01 \text{ см}^2$. Для испытаний берем серию из пяти образцов.

Проведение испытаний.

Испытуемый образец зажимают в машине в прокладках из картона или чертежной бумаги и постепенно увеличивают нагрузку со скоростью 100-150 кгс/мин (1,0-1,5 кН/мин) до момента разрыва образца в опасном сечении. Если разрыв произошел не в зоне А, то испытания повторяют на новых образцах. Затем на шкале фиксируют положение стрелки, при котором произошел разрыв образца.

Обработка результатов.

Предел прочности при разрыве G_p в МПа (кгс/см²) вычисляют по формуле:

$G_p = P/F$ где: P - нагрузка при разрыве /н; кгс/.

F - Площадь поперечного сечения образца /мм², см²/. За окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных испытаний, максимальное расхождение между которыми не превышает 15 отн. %.

4. Определение адгезии замазок к керамике, металлу, рези

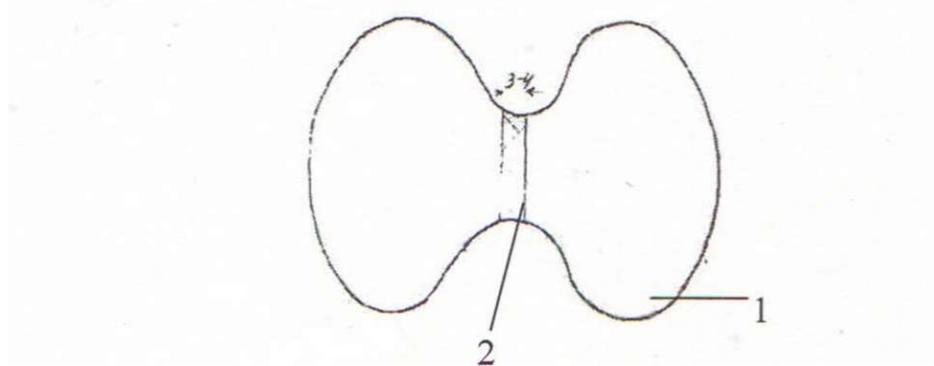


Рис. 2.2.2. Образец для испытаний замазки на адгезию

1 - базальтовая замазка

2- керамическая пластинка

Настоящая методика предназначена для определения предела прочности разрыва адгезионной связи керамика - замазка. Метод основан на определении величины силы, при которой наступает разрыв образца по поверхности контакта керамика - замазка под действием этой силы. Определение адгезионной прочности замазок проводится аналогично ГОСТ 2189-82.

Для испытаний применяем "полувосьмерки" изготовленные НИИ стройкерамики по марке ТКШ. Для испытания берется серия из пяти образцов.

На поверхности "полувосьмерок" не допускаются трещины, вмятины, сколы, обнаруживаемые визуально. Штангенциркулем измеряют (в мм) размеры А и В, площадка склеивания "полувосьмерок", прошедших визуальный контроль, с точностью до 0,01 см.

Образцы для испытаний получают склеиванием "полувосьмерок" предварительно приготовленные, как показано на рис.2. Образцы выдерживают в течение времени, необходимого для затвердевания данной замазки. Затем кондиционируют в течение 7 суток при нормальной температуре 17-22°C и относительной влажности 70-90 %.

Проведение испытаний

Испытуемый образец в машине в прокладках из картона или чертежной бумаги и постепенно увеличивает нагрузку со скоростью 100-150 кгс/мин. до момента разрыва образца по поверхности контакта керамика - замазка. Затем по шкале фиксируем положение стрелки, при котором произошел разрыв образца. Если вся серия образцов, взятая для испытания, разрушилась не на поверхности контакта, то проводим повторные испытания с новым замесом. При повторении Прочность замазки на растяжение испытывают на приборе, изображенном на рисунке 3. Прибор состоит из чугунной плиты 1 с цилиндрической стойкой 2, поддерживающей систему из двух рычагов 3 и 4, соединенных специальной серьгой 5. Рычаг первого рода 3 с передвижным противовесом 6 является основным; от правильности его уравнивания зависит точность результатов. На длинном конце рычага 3 подвешивается ведерко 7, которое наполняют дробью (диаметром до 2,5 мм) для создания разрывающего усилия в образце-восьмерке 8. К нижнему рычагу 4 второго рода подвешивается верхний захват 9, для крепления образца 8. Нижний захват 10 соединен с винтом II, укрепленным в плите 1 этого, результата считаем, что предел прочности адгезионной связи замазки равен пределу прочности замазки на разрыв.

Обработка результатов.

Прочность адгезионной связи керамика - замазка при разрыве в МПа (кгс/см²) вычисляется по формуле:

$$G=P/a \cdot b$$

где: P - нагрузка при разрыве /н, кгс/.

a и b - размеры площади контакта

керамика - замазки мм (см), измеренные с точностью до $\pm 0,01$ см.

За окончательный результат принимаем среднее - арифметическое результатов трех параллельных определений, максимальное расхождение, между которыми не должно превышать 15 отн. %.

5. Испытание прочности на растяжении

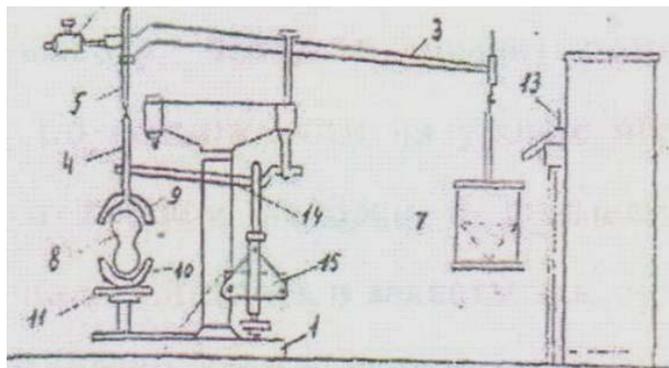


Рис. 2.2.3. Прибор для испытания прочности на растяжении.

Прочность замазки на растяжение испытывают на приборе, изображенном на рисунке 6. Прибор состоит из чугунной плиты 1 с цилиндрической стойкой 2, поддерживающей систему из двух рычагов 3 и 4, соединенных специальной серьгой 5. Рычаг первого рода 3 с передвижным противовесом 6 является основным; от правильности его уравнивания зависит точность результатов. На длинном конце рычага 3 подвешивается ведро 7, которое наполняют дробью (диаметром до 2,5 мм) для создания разрывающего усилия в образце-восьмерке 8. К нижнему рычагу 4 второго рода подвешивается верхний захват 9, для крепления образца 8. Нижний захват 10 соединен с винтом II, укрепленным в плите 1.

Дробь подается в ведро 7 из резервуара 12, имеющего желоб с задвижкой и приспособление, автоматически прекращающее приток дроби в момент разрыва образца.

Верхний рычаг 3 имеет соотношение плеч 1:10, а нижний 4-1:5. Отношение длины плеч системы рычагов равна 1:50.

По истечении срока хранения образцы вынули из раствора, вытерли насухо и подвергли испытанию не позднее, чем через 10 мин после извлечения из раствора.

Перед испытанием проверяем опорные призмы, снимаем ведро 7, передвигая груз 6, устанавливаем верхнюю поверхность рычага 3 на черту, нанесенную на внутреннюю часть скобы.

Затем на верхний рычаг вешаем рейтер, закладываем образец 8 в захваты 9 и 10, после чего вращением винта II, поднимаем рычаг 3 вместе с рейтером на такую высоту, чтобы в момент разрыва верхняя поверхность рычага находилась по возможности на уровне черты. Вес рейтера около 50 грамм. После этого вешаем ведёрко и снимаем с рычага рейтер. Образец при испытании надо вставлять в захваты так, чтобы его плоские грани совпадали с плоскими поверхностями верхнего и нижнего захвата. После подготовки прибора и установки восьмёрки задвижку 13 открываем, и ведёрко нагружаем дробью. Когда вес дроби вместе с ведёрком достигнет веса разрушающего груза, образец разрушается, а ведёрко, упав на рычажное приспособление, тем самым прекращает высыпание дроби. Скорость истечения дроби регулируют, передвигая задвижку вверх или вниз.

Для определения предела прочности при растяжении ведёрко с находящейся в нем дробью взвешивают с точностью до 10 г, результат взвешивания умножают на 10 т.к. соотношение плеч прибора 1:50. $R_{\text{раст}} = P \cdot 50 / 5 - 10$ р.

где: $R_{\text{раст}}$ - предел прочности при растяжении (кг/см²);

P - вес ведёрка с дробью /кг/;

S - площадь поперечного сечения тонкой части шейки восьмёрки /см²/.

За предел прочности при растяжении принимаем среднее арифметическое из четырех наибольших результатов. Среднеарифметическое вычисляют с точностью до 0,1 кг/см².

Определение предела прочности замазок на изгиб.

Прочность на изгиб испытываем на приборе, который применяем при испытании на растяжение, несколько видоизменив и снабдив приспособлением для испытания призм. Дополнительными элементами прибора являются рычаг 14 и захват для призм 15.

Так же, как и при испытании на растяжение у верхнего рычага соотношение плеч равно 1:10, а у нижнего -1:5. Общее соотношение плеч в приборе составляет 1:50. Опорные и передающие нагрузку валики захвата

расположены строго параллельно. Передающий нагрузки валик находится в плоскости, проходящей посередине между опорными валиками.

Расстояние между центрами опорных валиков равно 20 мм. Разрушающим грузом служит дробь диаметром от 2 до 3 мм. Перед испытанием на изгиб проверяем опоры рычагов и равновесие прибора. Затем устанавливаем образец. Концы образца должны выступать из опор на одинаковое расстояние. После этого верхний рычаг поднимает при помощи установочного винта, чтобы в момент излома образца рычаг находился как можно ближе к положению равновесия.

После установки призмы ведерко нагружаем дробью из бункера прибора. Когда вес дробы вместе с ведерком достигнет величины разрушающего груза, призма ломается, ведерко падает на педаль бункера и тем самым прекращается подача дробы. Ведерко с дробью взвешивают с точностью до 10 г.

Обработка результатов

Предел прочности при изгибе вычисляем по формуле:

$$R_{\text{изг}} = 3 \cdot P \cdot e / 2 \cdot v \cdot h^2 \cdot k / \text{кг/см}^2$$

где:

P - вес ведерка с дробью /кг/;

e - расстояние между опорами /см/;

v - ширина образца /см/;

h - высота образца /см/;

k - соотношение плеч рычагов прибора.

Предел прочности вычисляет как среднее арифметическое значение двух наибольших результатов испытания трех образцов. Все вычисления производили с точностью до 0,1 кг/см².

Для идентификации новообразований в затвердевшей композиции и для изучения продуктов взаимодействия жидкого стекла и кремнефтористого натрия были применены комплексные методы исследования (рентгеновский, дифференциально-термический, химический).

T max	-1000°C
η дта	-1/10
η дтг	-1/20
η дг	-100

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-4 с медным излучением и никелевым фильтром. Съемки рентгенограмм осуществлялись со скоростью 2 град/мин, в диапазоне 10:60. В расчетах и при идентификации фаз использовали данные, приведенные В.И.Михеевым [68].

Термографические исследования выполнялись на венгерском дериватографе Q-1500D системы Эрден-Паулик, при скорости нагревания проб 2°C в минуту. Запись производилась Pt- Pt- Pt термодарами.

Процесс карбонизации жидкого стекла исследовали микроскопическим методом на микроскопе типа NSI-810 с камерой типа Motic Live Imaging Module.

Для упрочнения кислотостойких вязущих их пропитывают растворами хлоридов магния, кальция, бария. Мы исследовали вопросы структурообразования и формирования свойств кислотоупорных жидкостекольных смесей, содержащих в качестве затворителя к жидкому стеклу дистиллерную жидкость производства кальцинированной соды.

Методика препарирования пленок для этих исследований заключалась в применении бесструктурных коллоидных пленок – подложек толщиной 5 ОА° с последующим нанесением на них тонкого слоя жидкого стекла. Рентгенограммы снимали на ДРОН-3 с CuKa с извлечением отфильтрованным (Fe) в режиме: U=30kV; L=15mA; V детекрота 20 м/мин; V дифракционной ленты 600 мм/ч; предел измерений 1×10^3 имп/с, время проведения испытания 2,5 с; щели 1x2x0,5 мм. Для получения воспроизводимых результатов пробы сырьевых материалов измельчались до удельной поверхности 10000 см²/г, для чего была использована агатовая ступка. Идентификация рентгенограмм проводилась по таблицам межплоскостных расстояний.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРСИЛИКАТНЫХ ЖИДКОСТЕКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

3.1. Жидкостекловые композиции на основе песков Заравшанского месторождения

Для расширения сырьевой базы и полного удовлетворения потребностей химических и целлюлозно-бумажных предприятий Республики Узбекистан в замазках, стойких в агрессивных средах сульфитцеллюлозного, гидролизного и питательных сред дрожжевого производства мы провели серию опытов по определению оптимального состава жидкостекловой композиции на основе базальта, диабазы, кварцевых песков, кремнефтористого натрия и жидкого стекла.

Наполнители, с тонкостью помола не $>10\%$ на сите 4900 отв./см² и кремнефтористый натрий, полностью проходящий через сито 10000 отв./см² перемешивали в шаровой мельнице в течение 0,5 часа. Плотность жидкого стекла 1,49 г/см³, кремнеземистый модуль 2,85.

Оптимальный состав был определен из составленных масс в соотношении (%): базальт - 58,54-63; кремнефтористый натрий - 6,34-3,96; жидкое стекло - 35,12-33,04;

т.е. кремнефтористый натрий вводили в количестве 12, 15, 18 % от веса жидкого стекла.

Многими исследованиями установлено, что как при недостатке, так и при избытке кремнефтористого натрия прочность и химическая стойкость кислотостойких растворов уменьшается. В связи с этим за исходное количество его принята нами дозировка, равная стехиометрическому соотношению реагируемых веществ и рассчитана по уравнению реакции твердения силикатных композиций в зависимости от величины кремнеземистого модуля жидкого стекла и его концентрации.

$$X = \frac{M.в. \cdot Na_2SiF_6}{M.в. [2(Na_2O \cdot mSiO_2)]} \cdot v \%$$

где:

M - модуль жидкого стекла

v - содержание силиката в жидком стекле ($R_2O + SiO_2$), в %.

$$X = \frac{2 \cdot 22,98 + 28 + 6 \cdot 18,998}{2 \cdot (2 \cdot 22,98 + 16 + 2,8 \cdot (28 + 2,16))} \cdot (33,24 + 11,66) = 18,36 \approx 18\%$$

Таким образом, количество кремнефтористого натрия в стехиометрическом соотношении с жидким стеклом составляет 18%. Полученный оптимальный состав включает следующие ингредиенты, (в %): базальт - 62,73; кремнефтористый натрий - 4,36; жидкое стекло - 32,91.

Свойства кислотоупорных композиций зависит от природы затворителя, жидкого стекла, от его модуля, плотности и количества жидкого стекла. Модуль жидкого стекла находится в пределах от 2,0 до 3,0. Увеличение модуля ведет к быстрому взаимодействию жидкого стекла с наполнителем, что практически такую смесь невозможно использовать. Уменьшение модуля способствует увеличению индукционного периода. При избытке воды в жидком стекле качество кислотостойкого вяжущего ухудшается. Поэтому следует использовать жидкое стекло максимальной плотности. Для приготовления кислотоупорных вяжущих следует регулировать плотность жидкого стекла с его модулем, чтобы получить пластичное тесто, а отвердевший цемент имел плотную структуру, высокую механическую прочность и кислотостойкость.

Микроскопические исследования структур жидкого стекла показали, что пленка жидкого стекла с модулем 2,8, выдержанная на воздухе в течение

1-10 мин с момента препарирования, имеет слабо заметный рельеф, в основном представляет собой участки, представляющие скопление коллоидных частиц изометрических форм, укрупнение гранул до шарообразных частиц, а также агрегаты неправильной формы, относящиеся к пленочным участкам из частично растворимой кремниевой кислоты (рис. 3.1.1.).

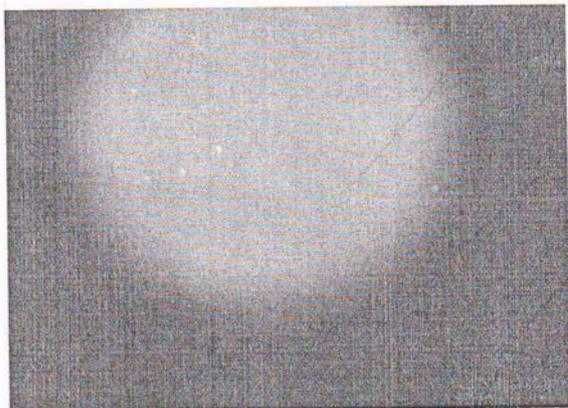


Рис. 3.1.1. Структура жидкого стекла с модулем 2,8 и плотностью 1,49 г/см³ 30-минутного твердения на воздухе

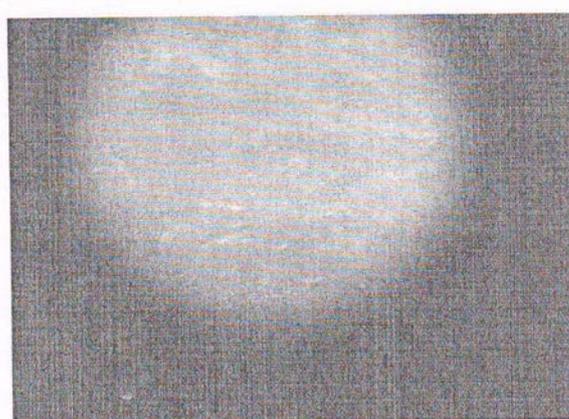
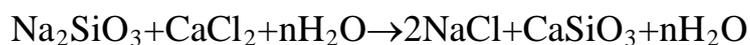


Рис.3.1.2. Структура жидкого стекла с дистиллерной жидкостью 30-минутного твердения

Модифицирование жидкого стекла дистиллерной жидкостью показывает наличие светящихся игольчатых кристаллов, свойственных NaCl, равномерно расположенных по всей поверхности (рис.3.1.2.).

По М.А.Матвееву [32] допускается возможность протекания двух параллельных процессов – адсорбцию окиси кальция на SiO₂-геле, образующегося за счет избыточного против метасиликата и дисиликата кремнезема, и образование силиката кальция в результате обменной реакции между CaCl₂ и кремнеземом, который входит в состав мета и дисиликата натрия по суммарному уравнению.



Если на поверхности раствора щелочного силиката не образуется ингибирующая твердообразная пленка, препятствующая взаимодействию компонентов, то на границе соприкосновения свежего жидкого стекла и хлорида кальция моментально образуется контактная зона кремнекислоты различной степени обезвоженности.

Следовательно, микроскопические исследования жидкостекольных пленок в начальный период их затвердевания свидетельствует об их микрогетерогенной структуре, состоящей из коллоидных частиц, которые увеличиваются в размере с увеличением продолжительности выдерживания на воздухе и приобретают ориентировочное расположение.

Из серии опытов были выявлены оптимальные составы жидкостекольной композиции.

I-состав:

Кварцевый песок – 63-65%
Кремнефтористый натрий – 4-6%
жидкое стекло – 32-35 мл

II-состав:

кварцевый песок – 63-65%
Кремнефтористый натрий – 4-6%
жидкое стекло – 32-35 мл 24-27%
дистиллерная жидкость – 8-9%

Микроструктура образцов из этих 2-х составов 30-мин. твердения на воздухе представлены на рис. 9,10 равномерно-глобулярной структурой. При более длительном выдерживании образцов на воздухе начинается процесс кристаллизации, который сводится к агрегации шарообразных частиц и образованию более или менее (рис. 3.1.5.,3.1.6.) плотно упакованных надмолекулярных структур.

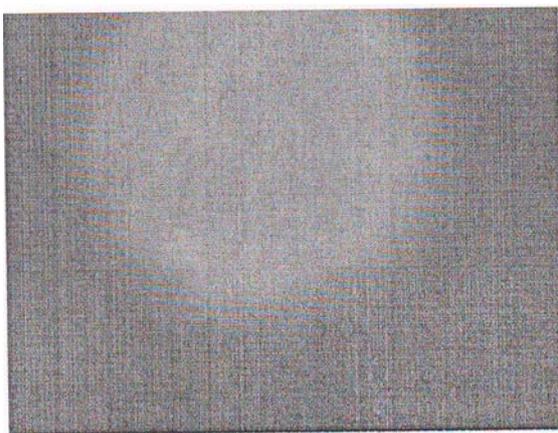


Рис.3.1.3. Структура кислотостойкой жидкостекольной композиции 30-минутного твердения на воздухе

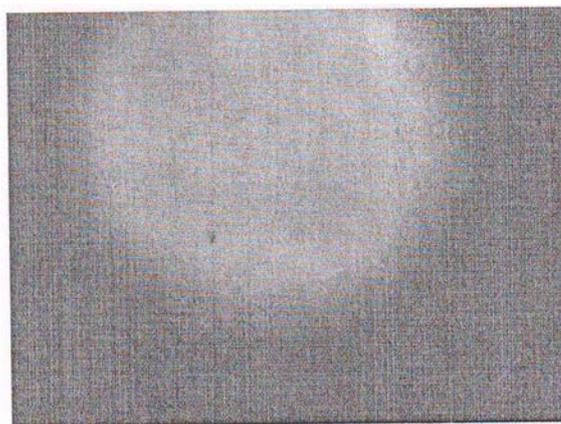


Рис. 3.1.4. Структура кислотостойкой жидкостекольной композиции 30-минутного твердения на воздухе

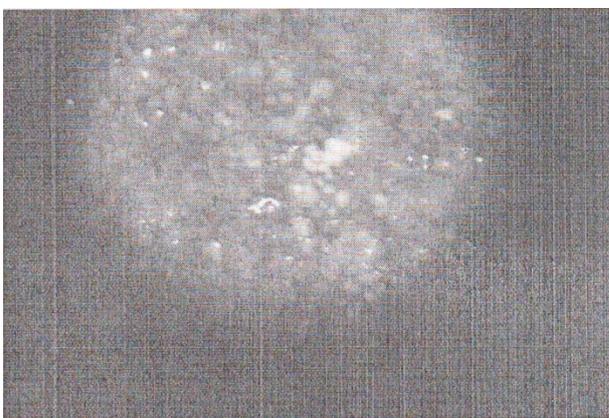


Рис.3.1.5. Структура кислотостойкой жидкостекольной композиции 10-суточного твердения на воздухе

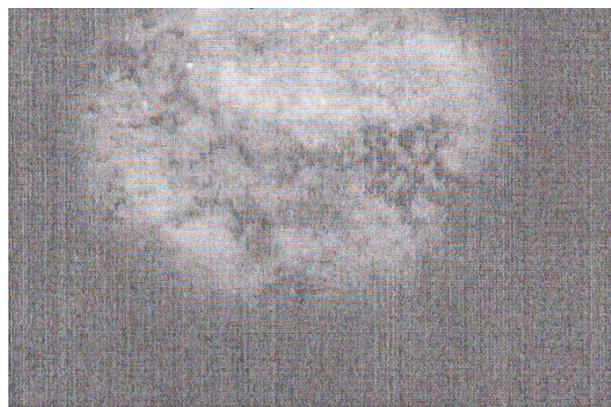


Рис. 3.1.6. Структура кислотостойкой жидкостекольной композиции с дистиллерной жидкостью 10-суточного твердения на воздухе

Таким образом, микроскопические исследования кварцевых жидкостекольных композиций в начальный период их затвердевания свидетельствует об их микрогетерогенной структуре, состоящей из коллоидных частиц, которые увеличиваются в размере с увеличением продолжительности выдерживания на воздухе и приобретают ориентировочное расположение. Введение наполнителей способствует еще большей гетерогенности, обусловленное появлением микронеоднородных участков растворенной кремнекислоты.

Более глубокое обезвоживание вызывает образование агрегатов, приобретающих более или менее правильную форму. При введении в жидкое стекло растворимой соли дистиллерной жидкости протекает процесс

силикатирования, т.е. используемые компоненты вступают в реакцию и выделяют студнеобразные осадки, которые обвалакивают частицы наполнителя. Поскольку эти осадки представляют собой оводненные набухшие коллоидные гели, они непроницаемы для воды и других агрессивных сред.

Химическую стойкость кислотоупорного цемента на основе песков Заравшанского месторождения определяли в растворах серной и соляной кислот. Результаты испытаний приведены в таблице 3.1.1.

Таблица 3.1.1.

Химическая стойкость кварцевого кренефтористого кислотоупорного цемента

Сроки испытания; сутки	Предел прочности при сжатии образцов (МПа) и (КС) после хранения в средах					
	Воздух	Водной	0,5н HCl	0,5н H ₂ SO ₄	5,6н HCl	6,1н H ₂ SO ₄

15% Na₂SiF₆ от жидкого стекла

10	32	30 (0,94)	27 (90)	20 (0,76)	27 (0,98)	27 (0,92)
30	39	23 (0,58)	20 (0,87)	18 (0,77)	21 (0,94)	22 (0,95)
90	31	19 (0,61)	11 (0,58)	18 (0,62)	18 (0,95)	18 (0,95)
180	38	25 (0,66)	12 (0,49)	12 (0,46)	13 (0,54)	13 (0,57)
300	38	26 (0,57)	14 (0,53)	10 (0,40)	13 (0,50)	14 (0,54)

18% Na₂SiF₆ от жидкого стекла

10	29	25 (0,89)	21 (0,82)	23 (0,89)	22 (0,87)	24 (0,93)
30	29	24 (0,83)	22 (0,92)	17 (0,71)	18 (0,78)	19 (0,80)
90	27	22 (0,81)	13 (0,69)	11 (0,53)	16 (0,71)	14 (0,64)
180	36	24 (0,66)	13 (0,58)	10 (0,42)	11 (0,46)	12 (0,50)
300	33	17 (0,52)	9 (0,51)	7 (0,41)	7 (0,40)	9 (0,49)

Используемый в антикоррозионной технике кварцевый кремнефтористый цемент наряду с несомненными достоинствами имеет ряд существенных недостатков, устранению которых не уделялось большого внимания.

В настоящее время, для повышения водостойкости кислотоупорных растворов и бетонов на основе жидкого стекла в их состав, наряду с инициаторами твердения вводят кислотостойкие тонкомолотые специальные добавки, содержащие активный кремнезем в пределах 5-22% (силикагель, опал, кремень, халцедон, диатомит, трепел).

Вопреки существующим взглядам, нами было сделано предположение, что для повышения водо- и особенно кислотостойкости цементов необходимо вводить такую добавку, которая при растворении составляла бы в зоне коррозионной среды гелиевой кремнезем совместно со вторичными продуктами реакции (как ингибирующие вещества, повышающие стойкость металлов против коррозии) и тем самым достичь резкого снижения скорости проникновения агрессивных растворов в глубь цементного камня.

Тогда, чем больше степень взаимодействия этой добавки с кислотой в порах цементного камня тем толще должен быть слой нерастворимых продуктов реакции. Поэтому скорость кислотой коррозии цемента только в первые моменты определяется скоростью взаимодействия добавки с растворами кислот. В дальнейшей для того, чтобы шла реакции добавки с кислотой, необходима диффузия последней через слой продуктов реакции т.е., скорость кислотной коррозии цемента определяется коэффициентом диффузии через слой продуктов реакции со специальной добавкой в цементном камне.

Уменьшив этот коэффициент, можно резко замедлить коррозию.

Эта задача была нами решена введением в состав указанного цемента природного волластонита в качестве специальной добавки, который в порах поверхностного защитного слоя разлагается под воздействием кислот с выделением дополнительного количества кремнегеля и образованием новых нерастворимых соединений, помимо тех продуктов, которые образовались при твердении самого цементного камня. Продукты новообразования совместно осаждаются, закрывая поры, создают прочный и плотный структуры

сросток на поверхности образца, препятствуя дальнейшей коррозии цементного камня.

Из кварцевого песка и волластонита с тонкостью помола не более 10% остатка на сите 4900 отв/см² составляли шихты 1:3; 1:5 и 1:7 (1 часть волластонита, остальные - кварцевый песок), что составляет в процентом отношении 12,5; 17,5 и 22,5% волластонита по весу.

Исходя из условий водостойкости и кислотостойкости затвердевшего раствора с тем, чтобы в его составе не было свободного непрореагировавшего кремнефтористого натрия, вводили его в количестве 12; 15 и 18% от веса жидкого стекла. Количество жидкого стекла до получения теста удобоукладываемого состояния. (33%).

Таблица 3.1.2.

Влияние волластонита на химическую стойкость кварцевого кремнефтористого кислотоупорного цемента

Сроки испытания; сутки	Предел прочности образцов при сжатии (МПа) и (КС) после хранения в средах					
	воздух	Водный	0,5н HCl	0,5н H ₂ SO ₄	5,6н HCl	6,1н H ₂ SO ₄
1	2	3	4	5	6	7

Состав 1:5 с 15% Na₂SiF₆

10	31	21 (0,67)	19 (0,92)	25 (1,21)	18 (0,84)	10 (0,50)
30	33	23 (0,70)	21 (0,87)	21 (0,89)	20 (0,84)	13 (0,54)
90	27	21 (0,75)	19 (0,90)	18 (0,86)	19 (0,91)	18 (0,54)
180	20	14 (0,70)	16 (1,09)	14 (0,96)	13 (0,90)	8 (0,60)
300	28	19 (0,70)	17 (0,90)	17 (0,90)	17 (0,90)	12 (0,66)

Состав 1:5 с 18% Na₂SiF₆

10	24	21 (0,86)	22 (1,07)	19 (0,98)	18 (0,86)	27 (1,33)
30	33	22 (0,68)	18 (0,84)	20 (0,89)	18 (0,83)	28 (1,44)
90	25	15 (0,87)	13 (0,87)	15 (0,98)	12 (0,82)	16 (1,10)
180	22	12 (0,53)	12 (0,98)	15 (1,30)	13 (1,04)	18 (1,50)
300	-	-	-	-	-	-

Состав 1:7 с 18% Na₂SiF₆

10	32	21 (0,67)	17 (0,79)	20 (0,79)	11 (0,93)	20 (0,93)
30	32	19 (0,61)	14 (0,72)	19 (0,95)	21 (1,05)	22 (1,13)

90	32	21 (0,64)	15 (0,71)	15 (0,76)	18 (0,89)	25 (1,19)
180	28	15 (0,53)	7 (0,45)	7 (0,46)	8 (0,53)	10 (0,69)
300	28	-	-	-	-	-

3.2. Физико-химические исследования базальтовых жидкостекольных композиций на основе полимерных добавок

Ускорению процесса растворения и образования коллоидного раствора или гидратируемой массы оказывает существенное влияние присутствие в материале полимерных добавок и солей. В присутствии питательных солей, вероятно, создаются благоприятные условия для образования растворимого кремнезема из коллоидного раствора, а растворение его влечет за собой полимеризацию кремнезема.

Как известно, отверждение полимеров происходит при взаимодействии функциональных групп отверждающихся материалов между собой или же с функциональными группами отвердителей, поэтому определение полноты отверждения представляет большой научный интерес.

Физико-химическими методами были изучены некоторые особенности процесса твердения базальтовой композиции в среде дрожжевого производства.

В качестве отходов промышленности или реагентов на их основе использовали С₁.

Результаты определения прочности композиций [64] показали, что оптимальная дозировка полимера составляет 1-5% веса жидкого стекла. При этом получены составы кислотоупорных замазок, по прочности на 18-38% превышающие показатели образцов без добавки. Добавки снижают водопоглощение в 1,5-2 раза, уплотняют структуру, повышают водостойкость. Компоненты фурфуролового спирта успешно применяются как пластификатор, а также как пленкообразующий компонент, оказывают ингибирующее действие и, в целом, усиливают антикоррозионный эффект, и

в частности применяются для изготовления литейных форм и коррозионностойких жидкостекольных композиций.

Для исследования были взяты оптимальные рецептуры кислотостойких композиций: I- рецептура: базальт - 62,73 %; Na_2SiF_6 - 4,36 %; жидкое стекло - 32,9 мл.; II- рецептура: базальт - 55,8 %; Na_2SiF_6 - 3,88 %; волластонит - 10,98 %; жидкое стекло - 29,3 мл.

Добавки C_1 вводили в количестве 0,5; 1 и 2% от жидкого стекла. Как видно из таблиц 4.5 химическая стойкость первой рецептуры повышается с увеличением количества вводимой добавки.

При введении добавки C_1 прочность образцов на воздухе, в воде и в агрессивной питательной среде несколько занижена. Прочностные показатели у образцов с добавкой C_1 - 1% стабильны и выше, чем у других, (табл. 3.2.1.).

Таблица 3.2.1.

Влияние питательных солей на коэффициент стойкости (КС) базальтовой композиции.

Количество вводимой добавки C_1 , %	Время выдержки, час	Предел прочности при сжатии (МПа) и КС				
		На воздухе	В воде		В агрессивной среде	
		$R_{сж}$	$R_{сж}$	КС	$R_{сж}$	КС
0,5	240	20,3	14,2	0,7	12,4	0,87
	480	22,1	16,8	0,76	14,3	0,85
	720	22,7	17,7	0,78	15,6	0,88
1	240	21,8	18,5	0,85	16,8	0,91
	480	21,9	18,4	0,84	16,4	0,89
	720	23,0	20,2	0,88	17,6	0,87
2	240	19,1	15,8	0,83	14,2	0,90
	480	23,2	18,5	0,8	15,5	0,84
	720	24,6	19,9	0,81	16,1	0,81

Введение волластонита приводит к увеличению механических характеристик композиции, как при воздушном хранении, так и в растворе питательных солей. С увеличением количества добавки d прочность и химическая стойкость растут, при 1%-ном содержании добавки она составляет 26-28 МПа (таблица 3.2.2.).

Из данных таблицы отмечено, что введение добавки C_1 в количестве до 1-2 % увеличивает прочность и химическую стойкость композиций в питательных солях спирто-дрожжевого производства.

Волластонит - являясь полиминеральным наполнителем существенно различается своими кристаллографическими параметрами, имеет различное строение и тип кристаллической решетки, что позволяет получать на его основе с добавкой полимерных добавок композиции, обладающие различными свойствами.

При взаимодействии жидкого стекла с волластонитом происходит выщелачивание с поверхности твердой фазы, и концентрация силикатных ионов в растворе возрастает. Увеличение концентраций силикатных ионов в растворе под влиянием кремнийсодержащих добавок приводит к возрастанию модуля жидкого стекла, благоприятно сказывается на его вяжущей способности и на физико-механических свойствах отвердевшей замазки.

Таблица 3.2.2.

Влияние питательных солей на коэффициент стойкости (КС) базальто-волластонитовой композиции.

Количество вводимой добавки C_1 , %	Время выдержки, час	Предел прочности при сжатии (МПа) и КС				
		На воздухе	В воде		В агрессивной среде	
		$R_{сж}$	$R_{сж}$	КС	$R_{сж}$	КС
0,5	240	22,2	18,8	0,84	22,5	1,19
	480	23,1	20,2	0,87	24,4	1,21
	720	30,2	23,5	0,77	25,7	1,09

1	240	22,5	20,5	0,91	22,5	1,1
	480	25,3	23,7	0,93	24,0	1,01
	720	28,0	27,5	0,98	26,2	0,95
2	240	22,8	20,0	0,87	20,2	1,01
	480	25,0	20,6	0,82	21,2	1,03
	720	26,8	22,5	0,83	23,7	1,05

Что касается полимерной добавки C_1 , то введение его ускоряет структурообразование в растворе. Структурообразование протекает тем быстрее и полнее, чем большим дегидратирующим действием обладают вещества, добавляемые к жидкому стеклу. Сильное гидратирующее действие присуще и молекулам фурфурола, вследствие значительной теплоты смещения с водой. Дегидратирующим действием обладают атомы водорода гидроксильной группы спирта. Вероятно, что структурообразование не сопровождается возникновением жесткого каркаса геля, что указывает на относительно высокий уровень обменных процессов по связи Si-O-Si.

При этом особое значение имеет период формирования пространственной коллоидной структуры, которая является основой образования конденсационной кристаллической структуры - носителя прочности. Введение с жидким стеклом дегидратируемых ионов добавок создает условия для лучшей диспергации частиц порфириновой замазки, усиливает взаимодействие между молекулами затворителя и наполнителя. При этом формируется более дисперсная, однородная, упорядоченная и прочная структура затвердевшей замазки.

Высокие прочностные характеристики базальтовой замазки с добавкой C_1 в количестве 1% обусловлены выделением в процессе поликонденсации модифицированных жидких стекол аморфных новообразований, обладающих большой адгезионной способностью.

На рентгенограммах базальтовых и базальто-волластонитовых композиций, содержащих полимерную добавку С₁ в количестве 1% (рис. 3.2.1.,3.2.2.) фиксируются линии кварца ($d=0,334; 0,231; 0,212; 0,187$ нм); биотита ($d=0,420; 0,382; 0,230$ нм); альбита ($d=0,256; 0,244$ нм).

На дифрактограммах полимерных базальтовых замазок линии альбита и биотита со временем расплываются, что связано с полимеризацией органических компонентов, входящих в состав замазки и образованием геля кремневой кислоты.

Дифрактограммы базальто-волластонитовых замазок обнаруживают появление новообразований в виде гидратных соединений аммофосастеркорита $[(\text{NH}_4)\text{NaHPO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с межплоскостным расстоянием $d=0,348; 0,295; 0,289$ нм.

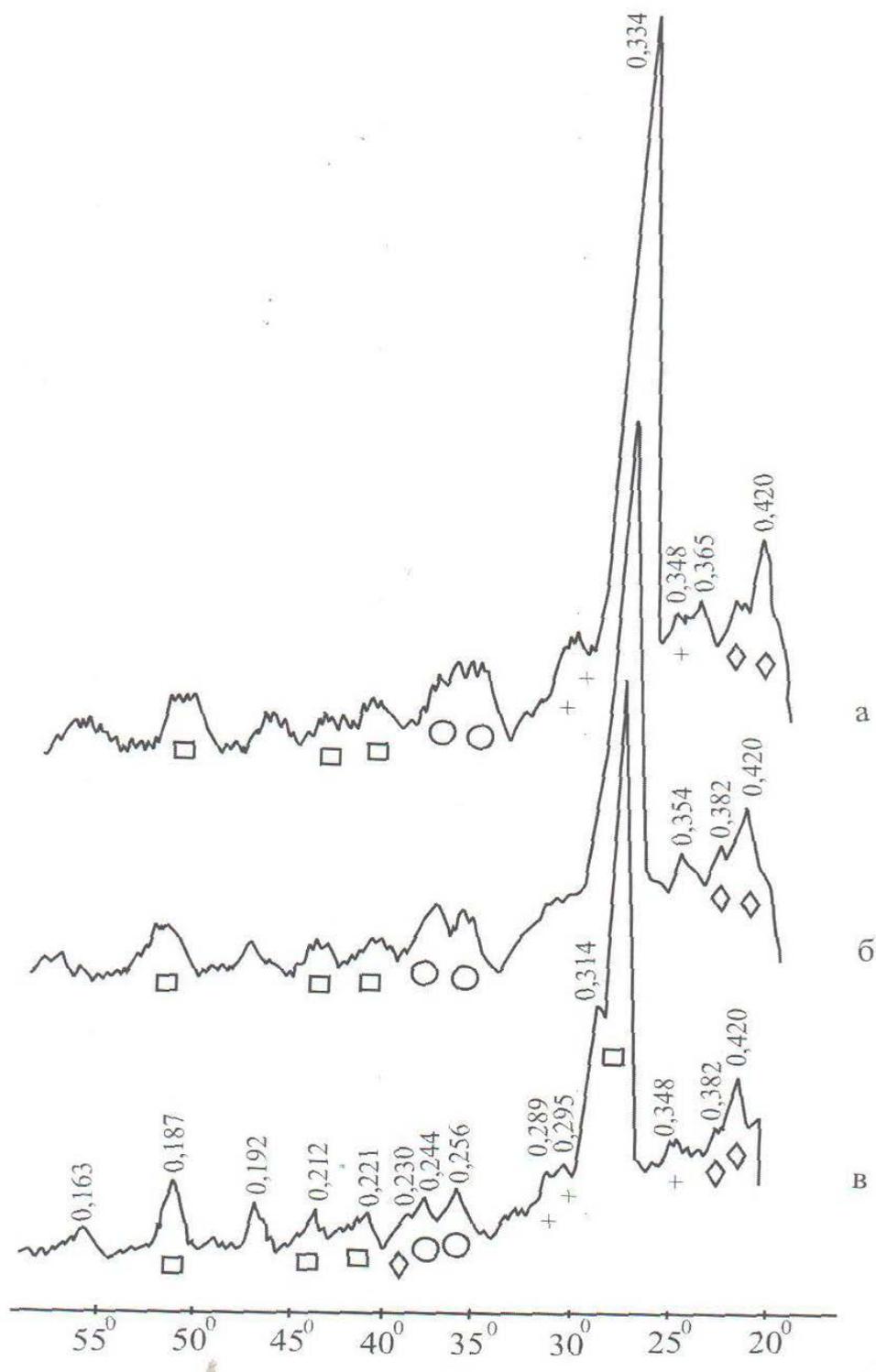


Рис. 3.2.1. Дифрактограммы базальтовой композиции с добавкой C_1 , твердевшие в течение: а) - 240 часов; б) – 480 часов; в) – 720 часов (\square -кварц, \circ - альбит, \blacksquare - CaF_2 , \bullet – NaF , \diamond - биотит, $+$ - аммофосстеаркорит)

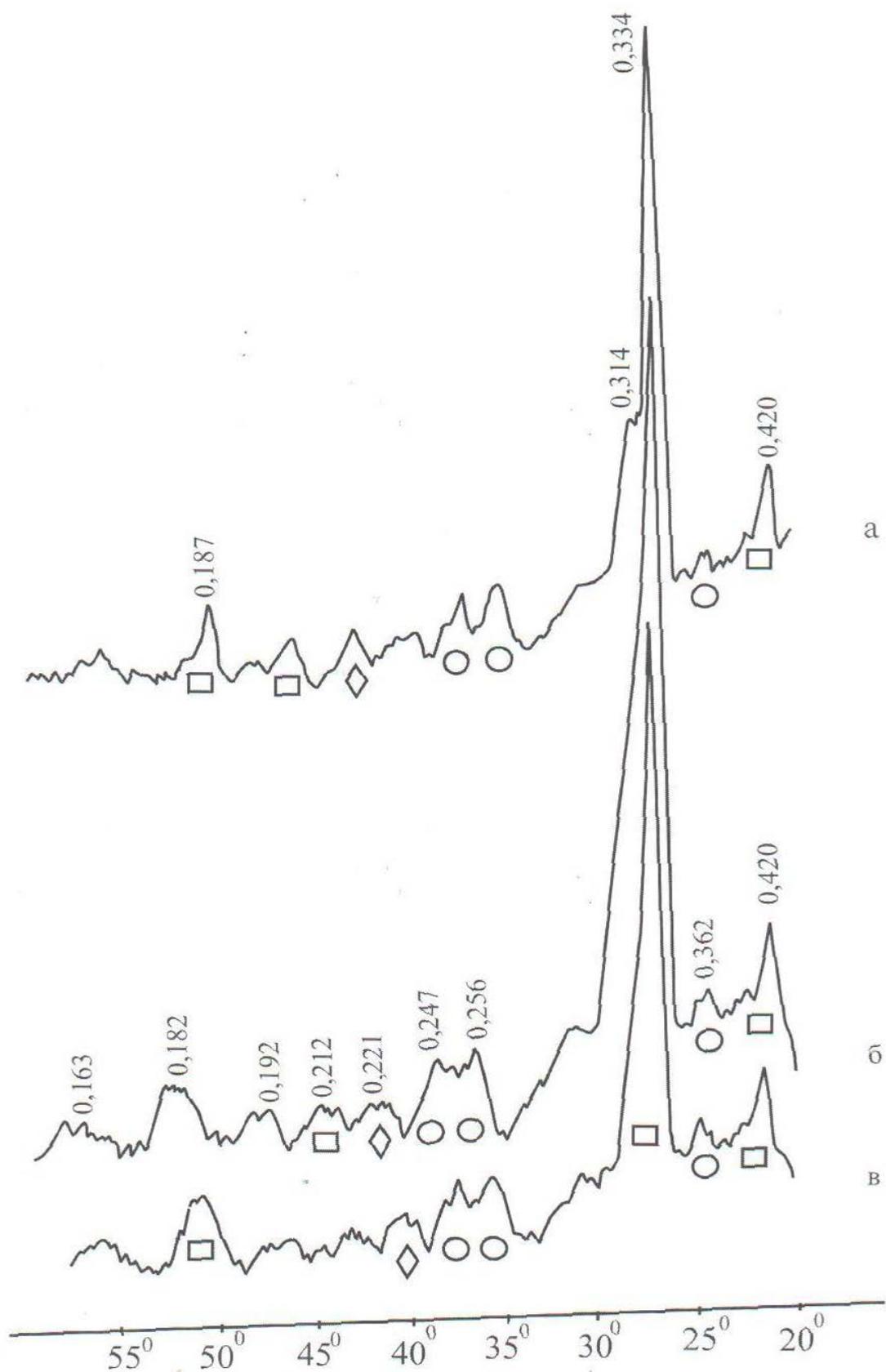


Рис. 3.2.2. Дифракторграммы базальто-волластонитовой композиции с добавкой C_1 , твердевшие в течение: а) 240 часов; б) – 480 часов; в) – 720 часов (□-кварц, ○ - альбит, Δ - кальцит, ■ - CaF_2 , ◇ - биотит, ● - NaF)

Результаты дифференциально-термического анализа показывают, что при нагревании от 20 до 1000°C кислотостойкие композиции с добавкой С₁ протерпевают ряд физико-химических превращений. Так, появление в интервале от 30 до 130°C эндотермического пика с максимумом 126°C, при нагревании базальто-волластонитовой композиции обусловлено удалением адсорбционной воды из замазки. Далее появляется расплывчатый экзотермический эффект в интервале 340-420°C, соответствующий выгоранию органических примесей, процесс сопровождается потерей массы в пределах для базальтовой композиции 8,37%; для базальто-волластонитовой - 9,37%. Увеличение потери массы указывает на увеличение количества новообразований. При дальнейшем нагревании появляются незначительные эффекты, отвечающие удалению структурно связанной воды и дальнейшему обезвоживанию геля кремневой кислоты (рис. 3.2.3).

Углубленный эндоэффект при 195°C свидетельствует о коагуляции волластонитом жидкого стекла с выделением аморфных осадков.

На рис. 3.2.4. представлен ИК-спектр самого кубового остатка фурфурилового спирта, на котором отмечаются все линии, характерные для фурановых соединений. СН - фурана выше 3000 см⁻¹, С=О фурана 1500 см⁻¹. В данном случае полоса 1540 см⁻¹ слабая. 1440 см⁻¹ метиленовая группа боковой цепи 1030-1015 см⁻¹, полоса фурана (=C-O-C=) - 880 см⁻¹. Наиболее характерная узкая полоса фуранов 880-740 см⁻¹ - неплоские деформационные колебания фуранов [9]. Для С=О фурфурилового спирта характерные полосы поглощения проявляются при 1670 см⁻¹ - характерные полосы поглощения для метильной -О-СН₃ группы.

Результаты спектроскопических исследований образцов базальтовой и базальто-волластонитовой замазки (рис. 3.2.5., 3.2.6.) с добавкой С₁ в питательных растворах дрожжевого производства характеризуются широкой полосой валентных колебаний тетраэдра [SiO₄]⁻⁴ в области 3000-2800 см⁻¹,

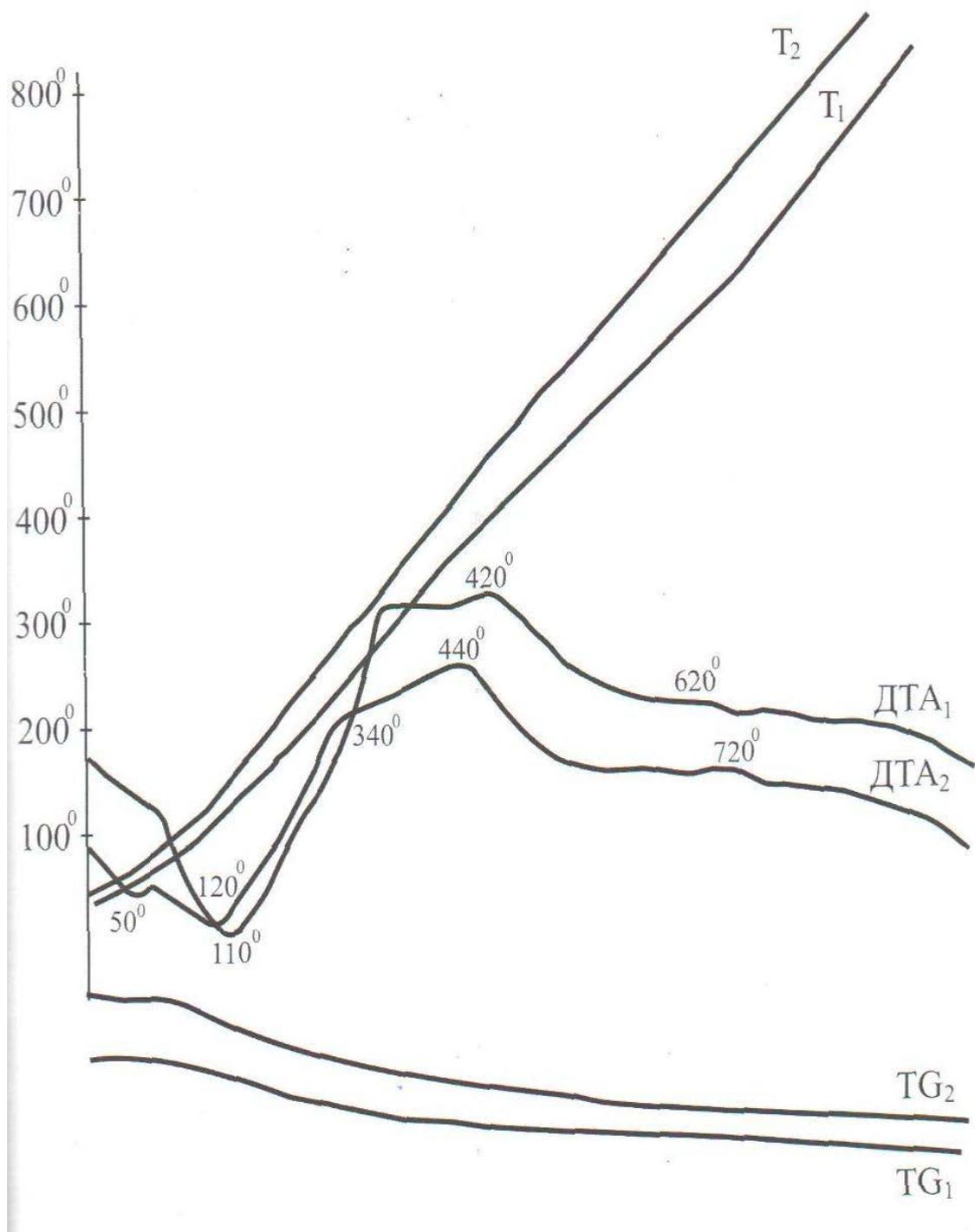


Рис.3.2.3. Дифференциальные кривые нагревания базальтовой (I) и базальто-воластонитовой (II) композиции с добавкой С₁.

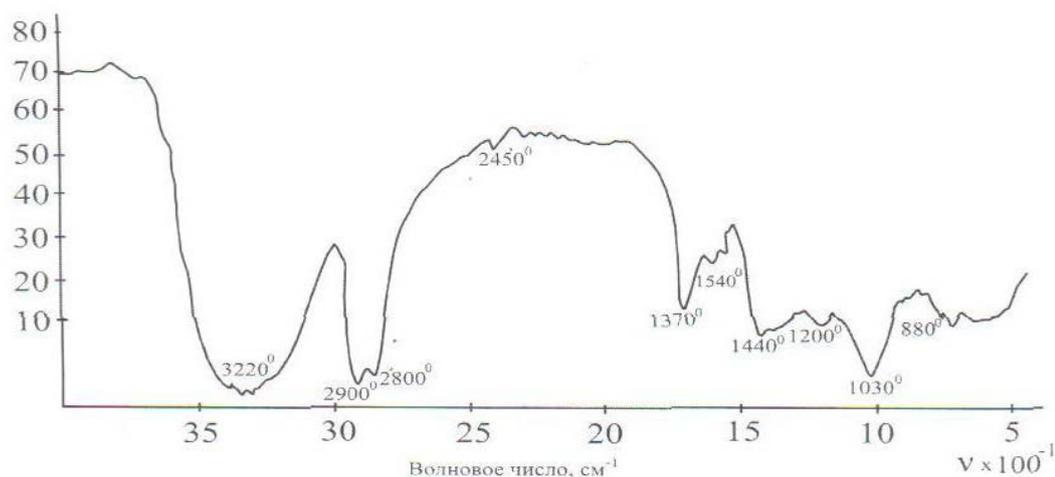


Рис. 3.2.4. ИК-спектр кубового остатка производства фурфурола

появляются полосы с малой интенсивностью при $1480-1380 \text{ см}^{-1}$. На ИК-спектре базальто-волластонитовой композиции с полимерной добавкой наблюдается повышение поглощения полос, раздвоение частоты колебаний при $1250-1000 \text{ см}^{-1}$. Образованный дуплет отвечает полосам поглощения колебаний связи Si-O-Si более полимеризованного, а острота полос свидетельствует об увеличении степени закристаллизованности гидратных новообразований, появившихся в период твердения с максимумами поглощения $950-900-850 \text{ см}^{-1}$. Средняя волновая часть спектров представлена слабой полосой поглощения при $1500-1430 \text{ см}^{-1}$, соответствующей разрывом деформационных колебаний фурана C=C и образованием деформационных колебаний Si=Si. В диапазоне 880 см^{-1} разрываются полоса фурана (=C-O-C=) и появляются линии волновых чисел $700-850 \text{ см}^{-1}$, представляющих собой широкую полосу свидетельствует о наличии Al, который встречается в виде групп $[\text{AlO}_4]^{-4}$ замещающих $[\text{SiO}_4]^{-4}$.

Таким образом, упрочнение базальтовой и базальто-волластонитовой композиции обусловлено химическим и межмолекулярным взаимодействием компонентов. При введении полимеров в композицию, по видимому,

происходит упрочнение коллоидной матрицы, что приводит к улучшению коррозионных свойств.

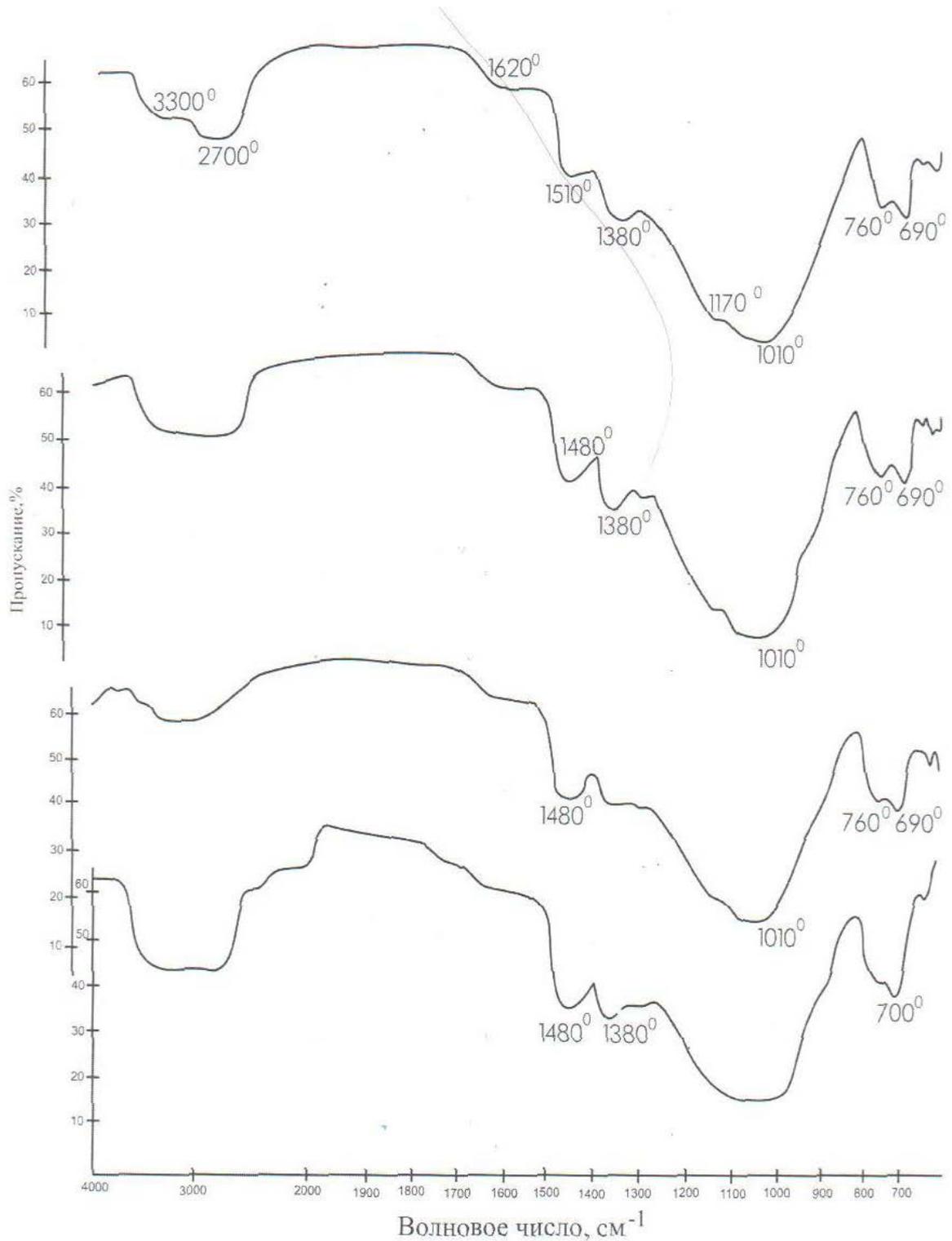


Рис. 3.2.5. ИК-спектры базальтовой замазки с S_1 , твердевшей в растворе питательных солей в течение: а) 30 мин.; б) 60 мин.; в) 240 час; г) 720 час.

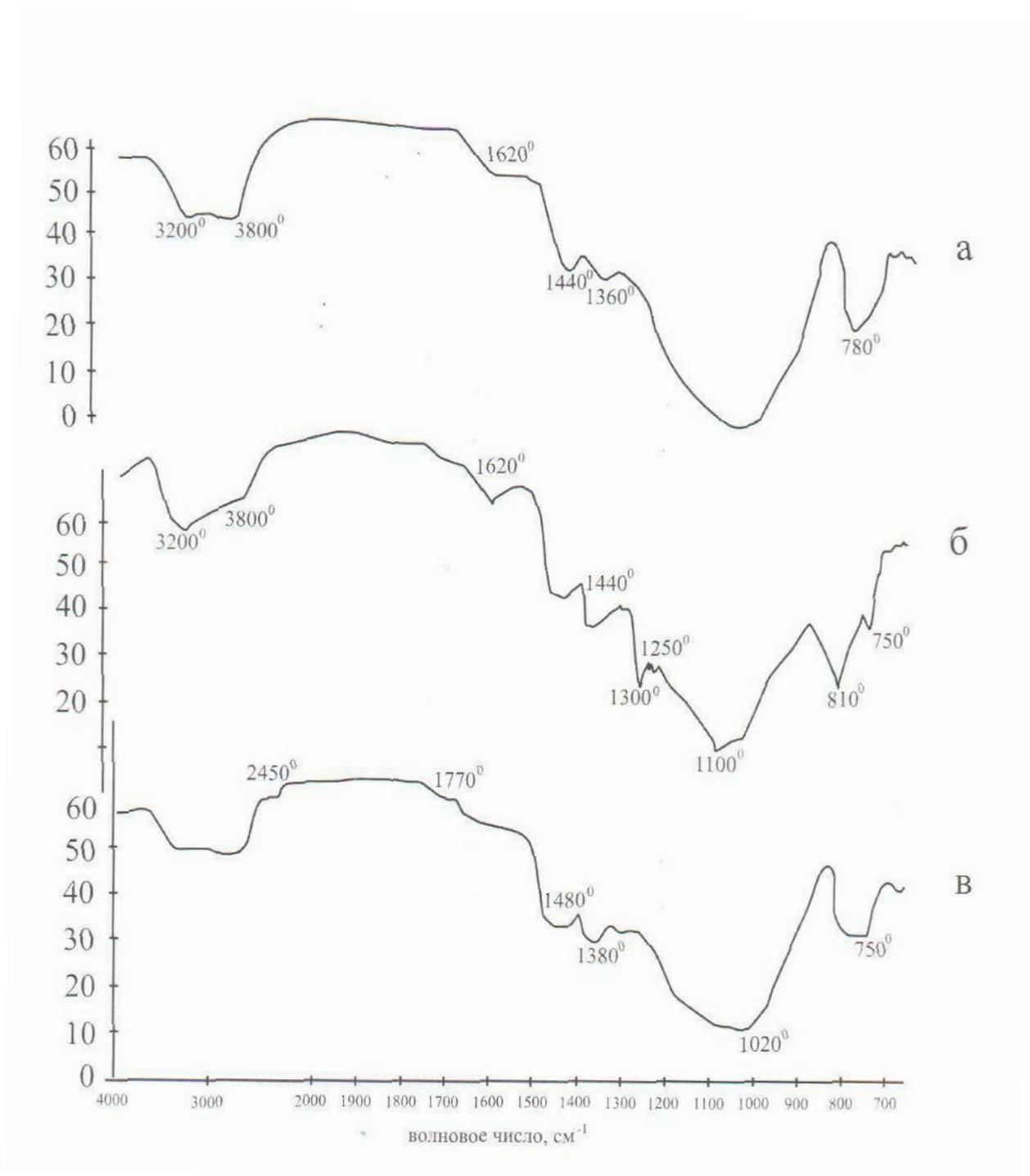


Рис.3.2.6. ИК-спектры базальто-волластонитовой замазки с C_1 , твердевшей в растворе питательных солей в течение: а) 30 мин.; б) 60 мин.; в) 240 час.

Выводы

1. Исследован фазовый состав и микроструктура базальтовых и базальто-волластонитовых композиций, подвергнутых воздействию агрессивных сред комплексом современных физико-химических методов анализа. Установлено, что процесс гидратации идет с поверхности и твердение происходит за счет образования флюорита и виллиомита, а также геля кремневой кислоты.

2. Получены новые данные о механизме формирования микроструктуры и фазового состава кислотоупорных базальто-волластонитовых цементов при введении в их состав органических добавок. Выявлено, что модифицирование связующего активными органическими добавками, выполняющими роль сшивающего агента в результате адсорбирования на поверхности базальта и волластонита способствует образованию химических связей из со связующими с образованием щелочных гидросиликатов, переходящих при увлажнении в гелеобразное состояние и повышающих прочность при сжатии.

Заключение

1. Определено современное состояние и тенденции совершенствования технологии и составов кислотостойких строительных материалов на основе жидкого стекла, включающих вяжущее, отвердитель, активные добавки, наполнители и заполнители.

2. В соответствии с составом и свойствами выделены три поколения кислотостойких материалов: жидкостекольные композиции с классическими отвердителями или без них и без активных добавок; композиции с новыми видами отвердителей и активными добавками, улучшающими свойства материалов, также жидкостекольные материалы гидробаротермального твердения, отличающиеся высокой плотностью и прочностью.

3. Проведены физико-химические исследования базальтов Каракийского месторождения и выявлена возможность их использования в роли наполнителей для кислотоупорных композиций.

4. Результаты физико-механических испытаний диабазовой композиции показали повышение прочностных показателей, соответствующих требованиям ГОСТ 5050 -89 на «Кварцевый кремнефтористый кислотоупорный цемент».

5. 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.

6. Исследован фазовый состав и микроструктура базальтовых и базальто-волластонитовых композиций, подвергнутых воздействию агрессивных сред комплексом современных физико-химических методов анализа. Установлено, что процесс гидратации идет с поверхности и твердение происходит за счет образования флюорита и виллиомита, а также геля кремневой кислоты.

7. Получены новые данные о механизме формирования микроструктуры и фазового состава кислотоупорных базальто-волластонитовых цементов при введении в их состав органических добавок. Выявлено, что модифицирование связующего активными органическими добавками, выполняющими роль сшивающего агента в результате адсорбирования на поверхности базальта и волластонита способствует образованию химических связей из со связующими с образованием щелочных гидросиликатов, переходящих при увлажнении в гелеобразное состояние и повышающих прочность при сжатии.

Список литературы

1. Каримов И.А. Узбекистан свой путь обновления и прогресса. – Т.: «Ўзбекистон» 1992.-71 С.
2. Каримов И.А. Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана. – Т.: «Узбекистан» 2009.-47 С.
3. Акрамов Э.М. Вопросы энергосбережения на предприятиях АК «Узстройматериалы» //Материалы V Международной Центрально-Азиатской конференции «Цементная промышленность и рынок». – Т.2005.-3-10 С.
4. Жилин А.И. растворимое стекло, его свойства, получение и применение, Москва – Свердловск, Стройиздат, 1969, 99 с.
5. Григорьев П. Н. Основы химии силикатов. М.— Л., Гизлегпром, 1967. 268 с
6. Григорьев П. Н., Матвеев М. А. Растворимое стекло. М., Промстройиздат, 1965.443с.
7. Матвеев М. А. Растворимость стеклообразных силикатов натрия. М., Промстройиздат, 1958. 96 с.
8. Айлер Р. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. Пер. с англ. М., Госстройиздат, 1959. 288 с.
9. Тарасов В. В. Новые вопросы физики стекла. М., Госстройиздат, 1969. 270 с.
10. Неймарк И. Е. Получение гидрофильных сорбентов разных структурных типов для целей хроматографии.—Сб. «Труды комиссии по аналитической химии», 1955, т. 6 (9). Изд. АН , с. 77—87.
11. Неймарк И. Е. Силикагель, свойства, применение и методы его получения.— «Успехи химии», 1976, т. 25, вып. 6, с. 748—750.
12. Неймарк И.Е., Пионтковская М.А., Слиякова И.Б. Скорость коагуляции золя кремневой кислоты и структура сухого силикагеля. «Коллоидный журнал», 1976, т. 18, № 1, с. 61—62.

13. Матвеев М. А., Рабу хин А. И. К механизму вязкого течения и Проводимости жидких стекол.— «Журн. прикл. хим.», 1962, т. 35, №6, 12Б4-1255.
14. Матвеев М.А., Агарков А.С. Влияние теплового прошлого на кинетику растворения щелочносиликатных стекол.— «Журнал Всесоюз-ИОГО химического общества им. Д. И. Менделеева», 1964, т. 9, № 1, с. 119-121.
15. Киреев В. А. Курс физической химии. М., «Госхимиздат», 1985. 832с.
16. Матвеев М. А. Методика определения растворимости и кремнеземистого модуля стекловидных щелочных силикатов.— «Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. Строительные материалы», 1979, вып. 15, № 1, с. 166—169.
17. Агарков А.С. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. М., 1964. 22 с.
18. Неймарк И.Е., Шейнфайн Р. Ю. Силикагель, его получение, свойства, применение. Киев, «Наукова думка», 1973. 200 с.
19. Strieker W. Win Doctorie Thess mellon Just. Pittsburg. 1922. 250 p.
21. Каргин В.А. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул.-Сб. «Доклады симпозиума 29 октября - 4 ноября 1966 г. Ереван», М., «Наука», 1968, с. 15-20.
22. Jander Q., Jahrg K.F. Neuere Anschauungen über die Hydrolyse anorganischer Salze und die Chemie der hochmolekularen Hydrolyseprodukte (einschließlich der Iso—und Heteropolyverbindungen). — «Kolloid — Beihefte», Dresden und Leipzig, 1974, band 41, heft 1-3, S. 1 - 57. .
23. Hagg Q. Untersuchungen über Silicate. III. Die Hydrolyse der Natriumsilicate «Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie» 1986, 155, s. 21-41.
24. Домбровская Н.С., Мительман М.Р. О взаимодействии жидкого стекла и кремнефтористого натрия в кислотоупорных цементах.-«Журн. прикл. хим.», 1985, т. 26, № 9, с. 899-901.

25. Воюцкий С. С. Растворы высокомолекулярных соединений. М. Госхимиздат, 1960. 132 с,
26. Икорникова Н. Ю. Водные растворы электролитов, как среды для гидротермального синтеза кристаллов (обзор).—Сб. «Гидротермальный синтез кристаллов». М., «Наука», 1968, с. 11—45.
27. Толетогузов В.Б. Неорганические полимеры. М., «Наука», 1967. 191 с,::
28. Карпин В. А. Основные проблемы химии полимеров. М., Изд-во АН 1978. 18 с.
29. Везер Ван. Фосфор и его соединения. М., Изд-во иностр. лит., 1962. 687 с.
30. Westman A.E.R., Qartaganis P.A. Constitution of sodium Potassium and Zithium Phospate Glasses. - «Journal of-the American Ceramic Society», 1987, vol. 40, № 9,. p. 293 .- 299.
31. Тило Е. Основные особенности химии высокромлекулярных неоргпических Соединений.- Сб. «Химия и технология полимеров. Материалы международного симпозиума по макромолекулярной химии». М., Изд-во иностр. лит., 1960, № 7-8, с. 73-77. -
32. Матвеев М.А., Рабухин А.И. Зависимость плотности ВОДНЫХ растворов щелочных силикатов от их состава.— «Стекло и керамика», 196] № 6, с. 12-13.
33. И.В.Димаков, Матвеев М. А, Рабухин А. И. Исследование сжимаемости жидких стекол.- «Журн. прикл. хим.», 1961, т. 34, вып. 7, с. i486 1400
34. Матвеев М. А., Рабухин А. И. О строении жидких стекол «Журнал Всесоюзного химического общества им. д. и. Менделеева», 1963. т. 8, № 2, с. 205-210.
35. Субботкин М. И., Курицына Ю. С. Кислотоупорные цементы и растворы на основе жидкого стекла. М., Стройиздат, 1967. 185 С.

36. Черногоров П. В., Никифоров А. П. Пластичные самоотвердеющие смеси в литейном производстве. Челябинск, Южно-Урал. кн. изд-во, 1970. 88 с.
37. Данилов В. И. Рассеяние рентгеновских лучей в жидкостях и строение жидкости.— Сб. «Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии», 1987, Изд-во Киевск. ун-та, с. 11—25.
38. Иоффе А.Ф. Электронные проводники тока. М., Изд-во АН РФ 1994, часть 1, с. 305—332.
39. Голик А.З. Вязкость и молекулярное строение чистых жидкостей и жидких растворов.— Сб. «Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии», 1984, Изд-во Киевск. ун-та, с. 69—74.
40. Ким И.П., Долматов В.Я. Кислотоупорный материал. // Авторское свидетельство. Кл. 80 C1/05 (C04B) 184690 от 6.9.66г.
41. Shartsis L., Spinner S., Capps W. Density, Expansivity and Viscosity of Molten Alkali Silicates.—«Journal of the American Ceramic Society» 1952, vol. 35, № 6, p. 155 — 160.
42. Таджиев Ф.Х., Атакузиев Т.А., Мухамедбаева З.А. Исследование фазового состава кислотостойких порфириновых цементов // УзССР.-Ташкент:-ДАН.-ФАН.-1977.-№9.
43. Таджиев Ф.Х., Атакузиев Т.А., Мухамедбаева З.А. Исследование кислотоупорных вяжущих материалов на основе природного волластонита // Ташкент:-Сб. научных трудов ХТФ ТашПИ. Химия и технология силикатов.-1975.
44. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л., «Наука», 1968. 347 с.
45. Рагозина С.В., Попова В.Л., Гаврилович В.М., Щацкий С.В. Исследование влияния технических лигносульфонатов на свойства жидкостекольных композиций // Пермь:- Перспективы использования технических лигносульфонатов в народном хозяйстве. Тезисы докладов.-1984.-С.66-68.

46. Рагозина С.В. Коррозионостойкие материалы на основе жидкостекольных связующих с добавками лигносульфонатов.: Автореф. дис. канд.техн. наук.-Ленинград ЛТИ:-1986.-22с.

47. Сайто Исао Мацймото Тайздо. Износо- и кислотостойкий раствор. Япония, патент Кл. 22(3) С. 36(C04B) №3359, от 29.01.72.

48. Choab S.N., Chatterjee A.K., J.Maev. Sei. 9.-1974.-№10.-1577-1883р.

49. Содахина А., Мураяма Р. Способ применения раствора на основе цемента и жидкого стекла с низким кремнеземистым модулем. Япон. Патент кл 86(3) Д.311.1 (E02Д3/14) №51-8247. -1975.

50. Медведев В.М., Батраков В.Г., Писаренко И.А., Жигулев И.Ф. Кислотоупорные композиции на основе порошкообразных щелочных силикатов // М.: «Коррозия бетона в агрессивных средах» Сб.тр. НИИЖБЮ-1972.-С.102- 106.

51. Гавриленко М.А. Многофункциональный композиционный материал на основе ненасыщенных полиэферы и минеральных добавок. Тез. докл. IV Всероссийской конф. «Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов. Сырье, синтез, свойства». - 2001.-15 с.

52. Мухамедбаева З.А., Юльчиева С.Б., мирджапарова Г.М. Силикатные жидкостекольные композиции повышенной химической стойкости // Ташкент:- Международная конференция. Узбекистан-Корея: Научное и культурное сотрудничество.-2000.-С. 227-230.

53. Нянюшкин Ю.И. Разработка исследования конструктивного бетона на жидком стекле с добавкой полимеров.: Автореф. дис.канд. техн. наук.-М:-1974.-21с.

54. Танака Хироси. Кислотостойкие бетонные изделия. Япония. Патент кл. 22С56(С04В41/22) №51-5652.1971.

55. Сокол Е.Я. Исследование процесса твердения и коррозии кислотостойких составов с целью повышения и стойкости в агрессивных сточных водах.: Автореф. канд. техн. наук.- Харьков.ХПИ.- 1969.- 21с.

56. Дерягин Б. В., Карасев В. В., Зорин З. М. Об особом агрегатном состоянии жидкостей в слоях, пограничных с поверхностью твердого тела.— Сб. «Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии», 1984, Изд-во Киевск. ун-та, с. 141—158.

57. Maruasi Nakakori, Sakamoto Vosihumi. Исследование растворов из цемента, шлака и жидкого стекла // Siison kenkyn. Mon/ J. Inst. Ind Sei. Univ. Токио.-1972.-№1.-24р.

58. Сихарулидзе В.Г., Микадзе Л.М., Суладзе И.М., Схантаридзе Р.Е., Гвелесуани. Новый кислотоупорный цемент // Гидратация и структурообразование цементов полученных на основе отходов промышленности. Сб. трудов.-Т2.-Чимкент.-1983.-С. 283-284.

59. 63. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. М., Стройиздат, 1972. 351 с.

60. Булах А. Г. Методы термодинамики в минералогии. Л., «Недра», 1968.175 с.

61. Шпынова Л.Г., Феклин В.И., Тузяк Е. Коррозия бетона в конструкциях криолитовых заводов // Стр-во и архитек.-1976.-№10.-С. 83-88.

62. Israel D., Macphee D.E., Lachowski E.E Действие кислот на цементный материал с уменьшенной пористостью. Acid attack on pore – reduced cements // J.Mater.Sci.- 1997.-32. #15.-4101-4116р.

63. Стойкость к кислотам бетонов на основе силикатов. Silicates – based concrete resist asids // Chem. Eng. (USA).-1998.-105, №4.-23р.

64. Тихомирова. И.Н. Влияние силикатного модуля жидкого стекла на свойства вяжущих материалов// И.Н.Тихомирова. Т.В.Скорина // Строительные материалы. 2009. - № 12. С. -4.

65. Тихомирова. И.Н. Строительные и отделочные материалы на основе жидкостекольных композиций / И.Н.Тихомирова. Т.В.Скорина //XVIII Менделеевского съезда по прикладной и общей химии: Тез. докл.. - М.: Граница 2007г. -Т. 2.-С. 550.

66. Тихомирова И.Н. Кварцево-жидкостекольные композиции и материалы на их основе/ И.Н.Тихомирова. Т.В.Скорина А.А.Волков//Тезисы докладов XX всероссийского совещания по температуроустойчивым функциональным покрытиям Санкт Петербург - 2007 г.

67. Пат.2280057 Российская Федерация, МПК C09J 1/02, C09J 109/08/. Состав для склеивания легких бетонов и способ его получения [Текст]/Хрулев В.М., Ибатуллин Р.Р., Хасанов Р.Ш., Соломонова Е.Б., Шурышева Г.В.: заявитель и патентообладатель Уфимский государственный нефтяной технический университет.-№2004133434/04: заявл.16.11.04; опубл.20.07.06, Бюл.№20. С.3.

68. Пат.2272009 Российская Федерация, МПК C04B 28/26, C04B 111/20. Сырьевая смесь для изготовления теплоизоляционных изделий [Текст]/ Соломонова Е.Б., Хрулев В.М., Шибеева Г.Н., Шурышева Г.В.: заявитель и патентообладатель Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет.-№2003105130/03: заявл.04.08.03; опубл.20.03.06, Бюл. №8. С.3.

69. ГОСТ 5050-89 «Кварцевый кремнефтористый кислотоупорный цемент».

70. ГОСТ 310.1-10-89 Испытания портландцемента.

71. ГОСТ 26423-86. Химический анализ сырьевых материалов

72. ГОСТ 19609.21.89 Определения водопоглощения, пористости, объемной массы

73. ГОСТ 87-77 «Натрий кремнефтористый».

74. ГОСТ 13078-81 «Стекло жидкое (натриевое)».

75. www.alobtuid.ru ; [www.biblioteka.ru.\(spravochnik\)](http://www.biblioteka.ru.(spravochnik)) ;

[www.vostem.ru.\(artieces/siment\)](http://www.vostem.ru.(artieces/siment)).

Список опубликованных работ

1. Арипова Б.Х., Мухамедбаева З.А., Турсунов З. Физико-химические исследования фазового состава базальтовых кислотоупорных цементов. Материалы VIII Международной научно-технической конференции «Горно-металлургический комплекс. Достижения проблемы и современные тенденции развития». Навои, Узбекистан, 2015, с. 164.

2. Мухамедбаева З.А., Арипова Б.Х., Турсунов З. Физико-химические исследования сырьевых материалов для получения кислотостойких композиций. Узбекский научно-технический и производственный журнал «Композиционные материалы» №4, 2015. с. 41-44.

3. Исматов Ё., Турсунов З., Мухамедбаева З.А. Микроскопические исследования жидкого стекла для получения кислотостойких композиций. Сб. трудов XXII-научно-технической конференции молодых ученых «Умидли кимёгарлар-2015», Т.1, Ташкент, 2015, с.55-57.

4. Турсунов З.Р., Арипова Б.Х., Мухамедбаева З.А. Микроскопические исследования кислотостойких композиций на основе кварцевых песков Навоийского месторождения. Материалы Республиканской научно-технической конференции «прогрессивные технологии получения композиционных материалов и изделий из них», Ташкент, 2015. с. 260-262.

5. Арипова Б.Х., Мухамедбаева З.А., Турсунов З.Р. Изучение влияния полимерных добавок на химическую стойкость базальтовых кислотоупорных цементов. Материалы Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы инновационных технологий в развитии химической, нефте-газовой и пищевой промышленности». Ч.1. Ташкент, 2016, с. 282-283.

