

ГЛАВА V НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Наряду с металлами и сплавами в промышленности применяются неметаллические конструкционные материалы, например, при производстве хлор- и фторорганических продуктов, проведении хлорирования, бромирования и других процессов, при получении химически чистых реактивов, фармацевтических препаратов, пищевых продуктов, когда присутствие даже небольших количеств металла нежелательно.

Неметаллические материалы применяют не только для изготовления различных аппаратов или деталей к ним, то есть в качестве конструкционных материалов, но их широко используют и как футеровки, обкладки и другие защитные покрытия для изоляции металлического корпуса от контакта с коррозионной средой.

Все это требует знания свойств неметаллических коррозионностойких материалов и техники использования их при организации противокоррозионной защиты.

Неметаллические материалы обладают многообразием свойств: широким диапазоном по теплопроводности, невысокой плотностью, хорошей адгезией с металлами, стойкостью в агрессивных средах, мало или вовсе неэлектропроводны, поэтому их разрушение вызывается химическими или физико-химическими факторами, а не электрохимическими процессами. Но большинство неметаллических материалов (например, полимерных) устойчивы только до температуры 150–200⁰С, не выдерживают резких перепадов температур, плохо поддаются механической обработке.

В зависимости от химического состава неметаллические материалы подразделяются на материалы неорганического и органического происхождения.

К неорганическим материалам относятся горные породы, силикатные материалы, получаемые плавлением горных пород, керамика (получают методом спекания) и т.д. К

органическим материалам относятся полимерные материалы, вяжущие материалы, материалы на основе каучука, непластичные материалы (древесина, уголь, графит), лакокрасочные материалы и т.д.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Химическая стойкость материалов неорганического происхождения определяется химическим и минералогическим составом, пористостью, типом структуры и другими факторами. Химический состав в основном определяет поведение материала в различных агрессивных средах. К кислотостойким материалам относятся те, в которых преобладают нерастворимые или труднорастворимые кислотные оксиды – кремнезем, низкоосновные силикаты и алюмосиликаты. Гидратированные алюмосиликаты типа каолина не обладают кислотостойкостью. Кислотостойкость неорганических материалов тем выше, чем больше в них содержится кремнезема. Так, изделия из плавленного кварца, содержащие почти 100% SiO_2 , обладают почти абсолютной кислотостойкостью.

Материалы, содержащие основные оксиды, обладают стойкостью в щелочах, но разрушаются при действии минеральных кислот. К ним относятся, например, известняки, магнезиты и строительные цементы.

Большое значение имеет и минералогический состав материала. Так, природные горные породы, являющиеся во многих случаях полиминералами вследствие различия коэффициентов термического расширения отдельных составляющих, склонны к расширению при перепаде температур. При кристаллической структуре материала его стойкость выше, чем при аморфной.

1 Природные силикатные материалы

К природным кислотостойким материалам относятся граниты, бештауниты, андезиты и асбест.

Граниты состоят из 70–75% SiO_2 , 13–15% Al_2O_3 , 7–10% оксидов магния, кальция и натрия. Термостойкость до 250⁰С.

Бештауниты содержат 60–70% SiO_2 . Они тверды, тугоплавки, термостойки до 800⁰С и кислотостойки.

Андезиты (59–62% SiO_2) кислотостойки, хорошо поддаются механической обработке, но имеют невысокую прочность.

Асбест представляет собой дигидрат силиката магния $3 \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Он огнестоек и кислотостоек.

Широкое применение горных пород ограничивается трудностью их обработки и громоздкостью сооружений. Однако в ряде случаев они являются незаменимыми материалами.

Из гранита изготавливают корпуса электрофильтров, поглотительные башни в производстве азотной и соляной кислот, аппараты бромного и йодного производства.

Бештауниты используют как футеровочный материал для аппаратов, применяемых при получении серной, азотной и соляной кислот, сушильных и абсорбционных башен, для изготовления корпусов электрофильтров и т.д.

Андезиты применяются для футеровки аппаратуры и как наполнитель в кислотостойких цементах и бетонах.

Асбест используется как вспомогательный материал в виде прокладок, шнуров, фильтрующей ткани, набивок в аппаратуре и сооружениях и в качестве наполнителя при получении пластмасс.

2 Искусственные силикатные материалы

К искусственным силикатным материалам, получаемым методом плавления, относятся каменное литье, кварцевое стекло, силикатное стекло, ситаллы и шлакоситаллы.

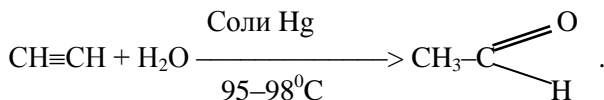
Каменное литье представляет собой материалы, имеющие кристаллическое строение. Их получают путем плавления горных пород с добавками при 1400–1450⁰С и последующей термической обработкой отлитых изделий. Сырьем служат базальты, диабазы, шихта из осадочных пород, металлургические шлаки. Например, плавленный диабаз имеет состав: 47–48% SiO₂, 15–16% Al₂O₃, 15–16% FeO + Fe₂O₃, 11–12% CaO, 6–7% MgO, 2–4% K₂O.

Каменное литье обладает высокой коррозионной стойкостью во многих средах; особо необходимо отметить его исключительную кислотостойкость (кроме плавиковой кислоты). Оно имеет высокую механическую прочность, большое сопротивление истиранию. К недостаткам можно отнести его низкую термостойкость, изделия из каменного литья применяют при температурах не выше 150⁰С.

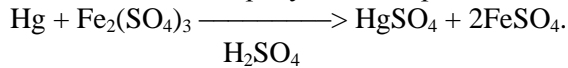
Каменное литье широко применяют и в качестве конструкционного материала, и как футеровочный материал. Диабазовыми плитками футеруют аппараты емкостью 6–8 м³ для хранения и перекачки минеральных кислот, сатураторы для получения аммиачной селитры и сульфата аммония путем нейтрализации минеральных кислот аммиаком. Из литья изготавливают шаровые мельницы: внутри мельницы футеруют плитками из базальта и заполняют шарами из каменного литья.

Из плавких пород получают фасонные изделия, трубы, желоба, абсорбционные колонны. Плитки используют при строительстве зданий химических заводов.

Рассмотрим пример противокоррозионной защиты гидрататора ацетилена – основного аппарата в производстве ацетальдегида по методу Кучерова (рис.34). В основе лежит реакция



Катализатор получают при взаимодействии ртути с сернокислым железом в присутствии серной кислоты:



Особенностью этого процесса является то, что катализатор получают в том же аппарате, где протекает основная реакция. Таким образом, коррозионная среда содержит серную и азотную кислоты, металлическую ртуть и разбавленную уксусную кислоту в смеси с другими органическими соединениями. Гидратор ацетилена является основным аппаратом. Он представляет собой цилиндр высотой 20 м и диаметром ~ 1 м, собранный из пяти стальных царг. Изготовлен из стали 10X17H13M2T. Изнутри гидратор защищен комбинированным покрытием. Листовой полиизобутилен наклеен на стальную поверхность при помощи термопенового клея в два слоя с перекрытием швов. Далее положено 2 ряда кислотоупорной диабазовой плитки на кислотостойкой замазке. Листовой полиизобутилен создает непроницаемый подслои и предохраняет футеровку от повреждения при температурных колебаниях и механических сотрясениях. В узкие штуцера вставлены на диабазовой замазке вкладыши, выполненные из диабаза, ситалла или фарфора. Такая комбинированная защита позволила увеличить срок службы аппарата в 1,5 раза – 3 года вместо нормативных двух лет (рис.34).

Силикатное стекло обладает высокой прозрачностью, хорошей механической прочностью, стойкостью к воздействию химических реагентов, низкой теплопроводностью. Стекольная промышленность выпускает много сортов стекол, отличающихся свойствами и целевым назначением. Основу силикатных стекол составляет диоксид кремния SiO_2 (65–67%), в качестве добавок используют оксиды щелочных и щелочноземельных металлов (Na_2O , K_2O , CaO , MgO) и кислотные оксиды.

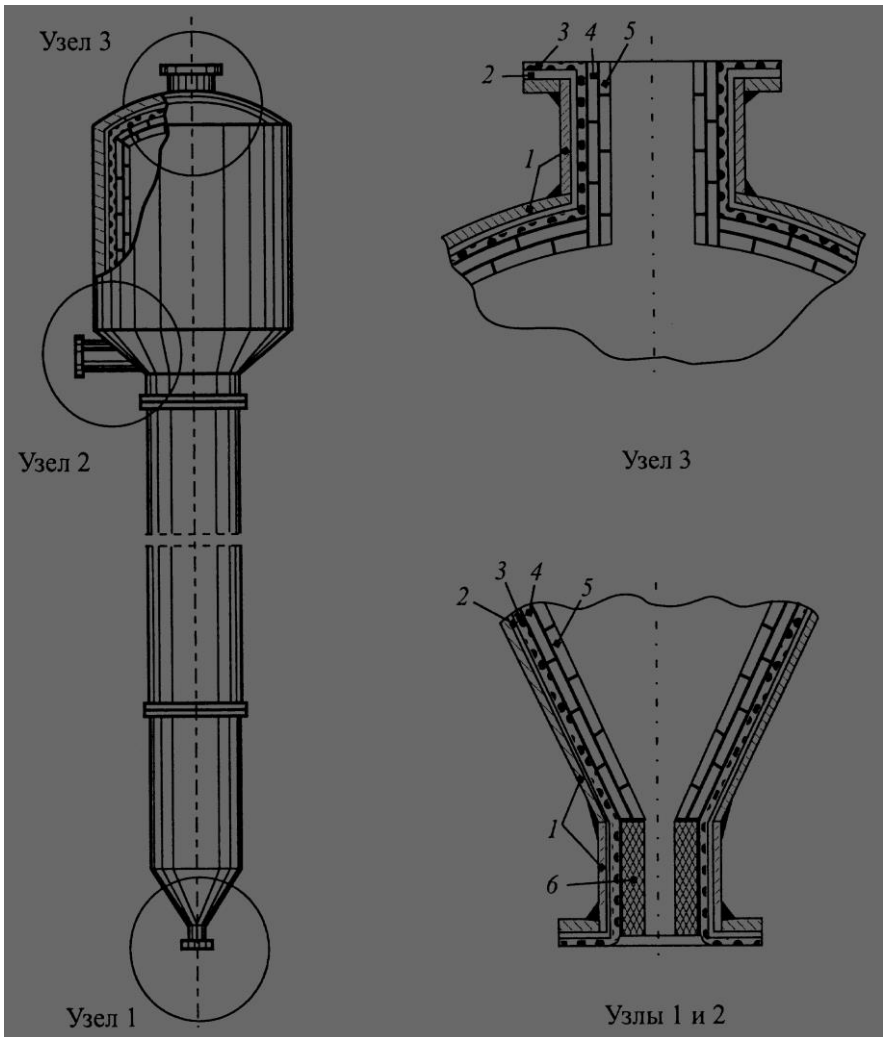


Рисунок 34 – Схема антикоррозионной защиты гидратора ацетилена: 1 – углеродистая сталь; 2 – клеевая прослойка; 3 – полиизобутилен ПСГ или резина на основе НК; 4 – кислотоупорная замазка; 5 – кислотоупорная плитка; 6 – патрубок из плавяного диабаз, фарфора или ситалла

Силикатное стекло широко применяется в качестве конструкционного и футеровочного материала. Из него изготавливают холодильники со змеевиками, ректификационные колонны, отдельные элементы аппаратуры.

Термостойкое стекло готовят из малощелочной шихты, имеющей состав: 63,3% SiO_2 ; 5,5% Al_2O_3 ; 13,0% CaO ; 4,0% MgO ; 2,0% Na_2O ; 2,0% F. Такое стекло имеет термоустойчивость до 1000–1100⁰С, выдерживает давление до 4,5–5,0 МПа. Его прочность на изгиб 600–800 кг/см².

Алюмомагнезиальное стекло, используемое для изготовления стойких фильтрующих тканей, имеет состав: 71% SiO_2 ; 3% Al_2O_3 ; 3,5% CaO ; 2,5% MgO ; 1,5% K_2O ; 13–15% Na_2O . На алюмомагнезиальное стекло при 80–100⁰С слабое действие оказывает соляная кислота, более сильное – серная. Фосфорная кислота при комнатной температуре и концентрации до 60% слабо действует на стекло, с повышением температуры ее разрушающее действие усиливается. Ткани из волокон, полученных из алюмомагнезиального стекла, применяются в фильтр–прессах и барабанных фильтрах, в том числе и для фильтрации щелочей.

Кварцевое стекло получают путем плавления наиболее чистых природных разновидностей кристаллического кварца, главным образом горного хрусталя, жильного кварца или кварцевых песков с содержанием 98–99% SiO_2 .

В зависимости от сырья и его чистоты получают прозрачное и непрозрачное кварцевое стекло. Прозрачное кварцевое стекло, получаемое плавлением горного хрусталя, совершенно однородно и не содержит видимых газовых пузырьков. Применяют его в оптике и специальном приборостроении.

Непрозрачное кварцевое стекло содержит большое количество распределенных в нем мелких газовых пузырьков, рассеивающих свет. Его используют в химическом аппаратостроении в качестве конструкционного и футеровочного материала. Непрозрачное кварцевое стекло получают плавлением чистого кварцевого песка. Оно имеет

состав : 99,95% SiO_2 ; 0,01% Al_2O_3 ; 0,004% Fe_2O_3 ; 0,028% CaO ; 0,012% MgO ; 0,041% Na_2O .

Плавку кварцевых песков производят в электрических печах. Графитовый стержень погружают в массу песка и нагревают электрическим током до $1700\text{--}1800^\circ\text{C}$. Прилегающие к стержню слои песка постепенно расплавляются. Полученный кварцевый слиток подвергают обработке: его формуют и выдувают из него сосуда, вытягивают трубы и прессуют различные изделия.

Высокая вязкость кварцевого стекла не позволяет получать из расплава литье. Невозможно также получать изделия сложной формы непосредственно, а приходится применять сварку отдельных деталей.

Кварцевое стекло имеет высокую химическую стойкость и термостойкость. Оно устойчиво по отношению ко всем минеральным и органическим кислотам любых концентраций при высоких температурах. Исключение составляют плавиковая кислота при комнатной температуре и фосфорная кислота при температуре выше 250°C . Растворяют кварцевое стекло и концентрированные растворы щелочей, особенно при нагревании. Хлор, бром и йод не действуют на кварцевое стекло даже при температурах выше 500°C . Из технического кварцевого стекла готовят автоклавы, реакторы, абсорберы, холодильники, реторты, чаши, тигли, трубы и др. Кроме того, кварцевое стекло широко применяется для футеровки аппаратуры.

Изделия из кварцевого стекла выдерживают длительное время температуру $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ и кратковременно – $1300\text{--}1400^\circ\text{C}$. Кварцевое стекло имеет низкую плотность (2100 кг/м^3), высокие механические свойства пропускает ультрафиолетовые и инфракрасные лучи, газонепроницаемо до 1300°C . Аппараты из кварцевого стекла используют, например, при получении реактивной соляной кислоты.

Ситаллами называются стеклокристаллические материалы, полученные при определенных условиях кристаллизации стекол. Если в качестве сырья используется

стекло с добавкой минерализаторов, то получают технические ситаллы, а если используют металлургические шлаки, то получают шлакоситаллы. Технические ситаллы тверды, устойчивы к действию минеральных (кроме плавиковой) и органических кислот и щелочей, в 5 раз прочнее обычного стекла, имеют термостойкость до 1000°C . Из них изготавливают реакционные аппараты малой емкости, различные детали химической аппаратуры, такие, как горелки, чехлы для термопар, узлы ректификационных колонн. Трубы из ситаллов применяют в теплообменниках при больших перепадах температур. Подшипники, изготовленные из ситаллов, хорошо работают без смазки при температурах до 540°C .

Ситаллы по химической стойкости превосходят силикатные эмали и стекла; они близки к каменному литью из плавленого диабаз или базальта. Например, ситаллы марок АС-05, С-0,23; 224-18; Т-В6; ТС-81 обладают достаточно высокой стойкостью в слабых и концентрированных растворах серной кислоты. Из технических ситаллов выпускают трубы с буртами и гладкими концами, а также фасонные части к ним (рис.35). Срок службы таких труб определяется практически долговечностью материалов прокладок. Их используют для транспортировки H_2SO_4 при температурах до 80°C . Срок службы оценивают в 5-6 лет.

Шлакоситаллы прочны, устойчивы к действию минеральных (кроме плавиковой) и органических кислот, но имеют пониженную термостойкость – $200-250^{\circ}\text{C}$. Они предназначены для строительных конструкций и в качестве облицовочного материала используются при изготовлении деталей конвейеров, грохотов, элеваторов. Ситаллы показали устойчивость в условиях воздействия агрессивных газов (хлор, хлористый водород, хлориды и бромиды некоторых металлов) при высоких температурах.

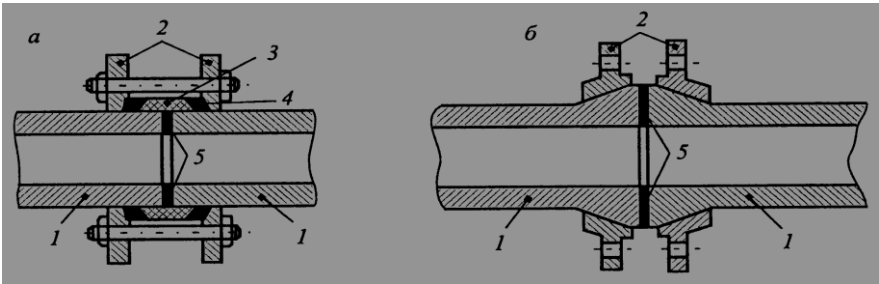


Рисунок 35 – Способы соединения ситалловых труб: а – без буртов; б – с буртами; 1 – трубы; 2 – накидные фланцы или хомуты; 3 – муфта из химически стойкого материала; 4 – резиновые кольца; 5 – прокладки из химически стойкого материала

3 *Керамические материалы*

К керамическим материалам относятся кислотоупорная эмаль, каменно–керамические изделия, фарфор.

Керамические и огнеупорные изделия готовят обжигом до спекания силикатных материалов и плавней, понижающих температуру плавления шихты. Основным сырьем служат пластичные глинистые материалы, содержащие более 20% Al_2O_3 , непластичные материалы (шамот, кварцевые пески и др.), плавни, например полевой шпат $K_2O (Na_2O) \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$.

Кислотоупорная эмаль представляет собой стеклообразную массу, наносимую на металлическую поверхность в тонкоизмельченном состоянии и сцепляемую с ней в виде тонкого покрытия путем обжига при высокой температуре.

Эмали получают сплавлением горных пород (кварцевый песок, глина, мел) с плавнями (бура, сода, поташ) при высоких температурах – 1250–1300⁰С. Кроме того, в их состав входят оксиды NiO, CaO (для улучшения сцепления

эмали с поверхностью металла), TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 и др. (для получения непрозрачного состояния), Cr_2O_3 , F_2O_3 и др. (для придания эмали требуемого цвета). В минеральных и органических кислотах устойчивость кислотоупорных эмалей высока. Обычные кислотоупорные эмали устойчивы к горячим щелочным растворам концентрации до 5%. Специальные кислотоупорные эмали могут эксплуатироваться как в кислотах, так и в кипящих растворах щелочей концентрации до 10% и углекислых щелочей концентрации до 40%. Изделия с эмалевыми покрытиями работают в жидких средах до 200°C , а в газообразных – до $600\text{--}700^\circ\text{C}$. Для специальных эмалей эти показатели соответственно равны 250°C и 1000°C . Морозостойкость стальной эмалированной аппаратуры достигает -70°C , а чугунной не менее -30°C .

Основной причиной выхода из строя эмалированных аппаратов является различие в коэффициентах термического расширения металла и эмали, что приводит к большим внутренним напряжениям и растрескиванию. Для эмалирования применяют стали, содержащие не более 0,1 %С. При большем содержании углерода в стали трудно получить хорошее эмалевое покрытие, так как при 700°C углерод стали начинает окисляться с образованием газов CO и CO_2 , что приводит к появлению пузырей на эмали. Кроме того, углерод является восстановителем и служит причиной образования темных пятен на эмали.

Эмалированная аппаратура применяется в химической промышленности в процессах хлорирования и нитрации, при производстве взрывчатых веществ и синтетического каучука, разнообразных органических, фармацевтических и пищевых продуктов. Кислотоупорной эмалью покрывают резервуары, реакторы, вакуум-аппараты, автоклавы, дистилляционные и ректификационные колонны, теплообменники и т.д.

В табл. 14 приведены данные о химической стойкости кислотоупорной эмали в наиболее агрессивных средах.

Таблица 14 – Химическая стойкость эмалевых покрытий

Среда	Концентрация, %	Температура, °С	Скорость коррозии, мм/год
Соляная кислота	5	При кипении	0,000487
	10		0,000438
	20		0,000466
Серная кислота	5	При кипении	0,01968
	20		0,007965
	40		0,003937
Гидроксид натрия	5	100	1,27
	10		2,960
	20		2,090
Азотная кислота	5–50	100–150	0,05
Хромовая кислота	любая	100	0,05
Бромоводородная кислота			
Муравьиная кислота			
Молочная кислота	1–30	150	0,05
	40–90	180	
Монохлоруксусная кислота	Любая	120	
Щавелевая кислота	Любая	100	
		1–20	
Фосфат натрия	1–10	100	0,5–1,25

Стекловидные покрытия получают путем совместного нагревания металла и стекла до температуры размягчения стекла. Такой метод защиты называют остеклованием, а покрытия – стеклоэмалевыми. Они обладают более высокими эксплуатационными показателями, чем эмалевые. Скорость разрушения стеклоэмалевого покрытия в 5% H_2SO_4 составляет 0,00021 мм/год, а эмалевого – 0,01968 мм/год. Трубы со стеклоэмалевым покрытием обладают высокой механической прочностью, устойчивы к ударным, вибрационным и изгибающим воздействиям. Такие трубы можно сваривать в стык.

Применение стеклопластиковых труб для транспортировки нефти является весьма перспективным с учетом их 100% коррозионной стойкости. Начиная с 1993 г. стеклопластиковыми трубами импортного производства были оснащены участки нефтегазосбора северных месторождений России. За время эксплуатации стеклопластиковых труб коррозионных осложнений не возникло. Но широкое внедрение стеклопластиковых труб **сдерживает их стоимость**. Импортные трубы примерно в 4–5 раз (в расчете на 1 км) дороже стальных труб. Во второй половине 90–х годов производство стеклопластиковых труб налажено в России. Российские трубы дешевле и разрыв в стоимости со стальными трубами составляет примерно 2–2,5 раза.

Керамические кислотоупорные материалы в зависимости от состава исходного сырья, температуры и длительности обжига, а также внешних признаков подразделяют на плотные и пористые.

В химической промышленности в основном применяются изделия из плотной керамики, пористые изделия (огнеупоры) используются меньше.

Плотная кислотостойкая керамика характеризуется малым водопоглощением, однородностью, мелкозернистостью. Пористая керамика отличается пористостью и высоким влагопоглощением. В табл. 15 представлен химический состав наиболее распространенных кислотоупорных керамических и

фарфоровых изделий, применяемых в химическом машиностроении.

Таблица 15 – Состав керамических изделий

Изделие	Химический состав, масс.%					Пористость, %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O+Na ₂ O	
Кислотоупорные плитки	51–68	28–34	1–5	1–2,5	0,5–5	2–4
Кислотоупорный кирпич	55–70	15–25	1–5	1–2,5	0,5–2	4–8
Аппаратурная керамика	50–67	23–34	1–1,4	1–1,4	2–6	<1
Фарфор	60–67	20–22	0,3–0,4	0,4–0,5	4–4,5	<0,1

Керамические изделия должны обладать большой твердостью, чтобы выдерживать механические нагрузки, максимальной плотностью, низкой пористостью, хорошей термической стойкостью, низкой теплопроводностью.

Изделия из плотной керамики обладают исключительно **высокой кислотостойкостью** во всех минеральных кислотах, за исключением **плавиковой и фосфорной** кислот при высокой температуре, а некоторые виды керамики – в растворах щелочей низких и средних концентраций.

Для повышения коррозионной стойкости керамической аппаратуры ее в большинстве случаев покрывают глазурью, содержащей плотную поверхность.

Недостатками керамических изделий являются их **хрупкость** и сравнительно высокая чувствительность к резким перепадам температур. Не рекомендуется нагрев керамических

аппаратов прямым огнем. При паровом обогреве для керамической аппаратуры допускается температура до 120⁰С; для наполнителей (керамические кольца и др.) и футеровочных плиток разрешается более высокая температура.

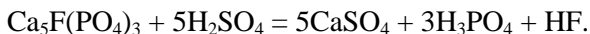
Керамика является довольно хрупким материалом, и керамические аппараты и детали не переносят ударов, толчков, натяжений, изгибов и т.д.

Все операции, связанные с нагревом или охлаждением керамических изделий, следует проводить с большой осторожностью и постепенно, не допуская резких колебаний температуры. Безопасная скорость повышения или понижения температуры не должна превышать 2–3⁰С в минуту. Керамические аппараты не следует сразу заполнять горячей жидкостью.

В химической, нефтегазовой, целлюлозно–бумажной промышленности находят применение химически стойкие керамические изделия. Из керамики готовят кислотостойкий кирпич, насадочные кольца поглотительных колонн, плитки для футеровки внутренних стенок аппаратов, смесителей и сосудов, работающих при нагревании и давлении, трубы для отвода жидких агрессивных сред.

В химической промышленности из керамики изготавливают крупногабаритные изделия (ванны, туриллы, реторты), башни, теплообменные и другие аппараты, котлы, баллоны и сосуды для перевозки и хранения кислот. Следует отметить, что при работе керамических изделий длительное время в соляной, серной, винной и других кислотах они изменяют свой состав, что ведет к медленному их разрушению.

Рассмотрим в качестве примера антикоррозионную защиту основного оборудования с использованием кислотоупорного кирпича и угольных блоков при получении экстракционной фосфорной кислоты сернокислотным способом. Процесс описывается уравнением



В результате основной и побочных реакций в газовую фазу переходят SiF_4 и HF , в растворе находятся серная и фосфорная кислоты, а в осадке – сульфат кальция и неразложившаяся часть минерала, которую называют фосфогипсом. Температура в экстракторах $70\text{--}75^\circ\text{C}$. Высокая агрессивность горячих растворов кислот требует специальной антикоррозионной защиты оборудования.

Стальные корпуса экстракторов (рис.36) футеруют по подслою полиизобутилена кислотоупорным кирпичем, угольными и графитовыми блоками. В процессе работы поверхность футеровки покрывается тонким слоем гипса, который защищает ее от истирания.

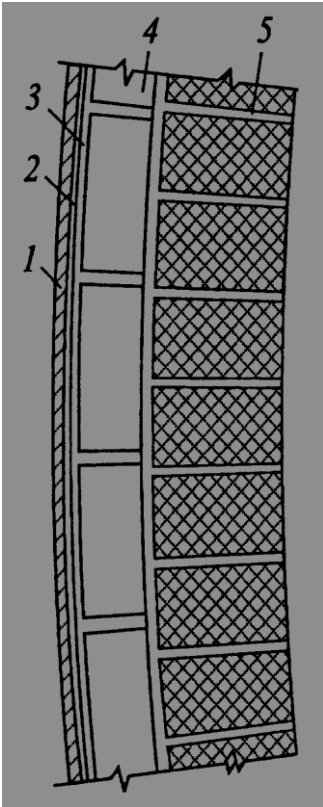


Рисунок 36 – Защита стенки экстрактора:

1 – корпус стальной; 2 – полиизобутилен ПСГ ($\delta = 2,5$ мм) в два слоя на клее 88–Н; 3 – шпаклевка андезитовой замазкой ($\delta = 5$ мм); 4 – кирпич кислотоупорный в $\frac{1}{2}$ кирпича на андезитовой замазке; 5 – угольные блоки $550 \times 195 \times 115$ мм на замазке арзамит–4

Футеровка брызгоуловителя, который подвергается механическому и коррозионному воздействию, осуществляется угольными блоками по резиновому подслою на замазке арзамит-4 (рис.37). Брызгоуловитель после полуторагодичной эксплуатации в условиях воздействия брызг кремнефтористоводородной и фосфорной кислот при 65°C находился в хорошем состоянии.

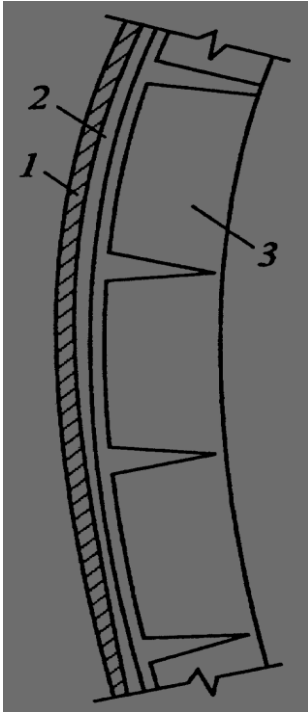


Рисунок 37 – Защита брызгоуловителя:

1 – корпус стальной;
 2 – резина 1751 ($\delta = 1,5$ мм) в три слоя;
 3 – блоки угольные ($\delta = 60$ мм) на замазке арзамит-4

Фарфор представляет собой тонкокерамический материал, непроницаемый для воды и газов. По составу сырья и связанному с ним режимом обжига различают два вида фарфора : твердый (температура обжига $1300\text{--}1450^{\circ}\text{C}$) и мягкий (температура обжига $1200\text{--}1250^{\circ}\text{C}$).

В химической промышленности применяют аппараты и детали из **твердого фарфора**. Он кислотостоек, не разрушается

плавиковой кислотой, тверд, износостоек, имеет высокие прочностные свойства и термостойкость, выдерживает резкое колебание температур (20–1000⁰С), имеет низкую пористость. Аппаратура, изготовленная из фарфора, выдерживает нагрев на открытом огне.

Фарфор применяют для изготовления аппаратов в фармацевтической, пищевой, парфюмерной промышленности, т.е. в тех областях, где требуется особая чистота выпускаемой продукции. В химической промышленности из него изготавливают аппараты небольшой емкости, вакуум–аппараты, фильтры, тигли, чаши и т.д. Его используют также для футеровки металлических аппаратов и шаров для шаровых мельниц.

Для изготовления огнеупоров и отдельных изделий используется *пористая керамика*. *Огнеупорная керамика* должна выдерживать высокую температуру, не деформироваться и не подвергаться разрушению при резких сменах температуры.

Имеется несколько групп огнеупоров: *динасовые (кислые)*, *полукислые*, *шамотные*, *тальковые* и др. Они отличаются химическим составом и предназначаются для работы в определенных средах. Основное применение огнеупоры находят в виде футеровочного и строительного материала для аппаратов и печей, работающих при высокой температуре.

Изделия из пористой керамики находят применение при изготовлении фильтровальных элементов и диафрагм для электролитических ванн. Из пористой керамики готовят фильтрующие плитки, поролитовые плитки, фильтры для кислородных установок. Их применяют в каталитических процессах на конечных стадиях тонкой очистки газов.

На фильтр–прессах используют пластины из пористой керамики для фильтрации суспензий.

В электрохимической промышленности пористую керамику применяют для изготовления диафрагм для электролизеров.

4 Вяжущие материалы

Эффективность работы футерованных аппаратов в значительной степени зависит от качества вяжущего материала.

К минеральным вяжущим веществам относятся *цементы*. Они содержат в своем составе тонкоизмельченный кислото– или щелочностойкий наполнитель. Для щелочных сред используют цементы, в которых наполнителем служат основные оксиды – CaO и MgO , а для кислых сред – цементы с наполнителем SiO_2 . *Кислотостойкие цементы* готовят путем смешивания тонкоизмельченного наполнителя (кварцевого песка, гранита, базальта и т.д.) с водным раствором силиката натрия. Такие цементы устойчивы к действию концентрированных кислот (кроме HF и H_3PO_4), менее стойки в воде и разрушаются в растворах щелочей и карбонатов щелочных металлов. Они имеют высокую механическую прочность и хорошую адгезию к металлам и другим материалам.

Цемент используют для футеровки металлической и другой аппаратуры, для скрепления плиток, кирпичей, блоков и создания прочных непроницаемых швов.

Бетон представляет собой твердое камневидное тело. Его получают из бетонной смеси, которую готовят из цемента, воды и наполнителей – гравия, щебня, кварцевого песка и т.д. Твердая фаза бетона состоит из веществ, образующихся в результате взаимодействия частичек цемента с водой, и из зерен непрореагировавшего цемента.

Основным продуктом гидратации силикатов кальция, составляющих основу цементного клинкера, являются гидросиликаты кальция, подобные тобермориту, которые с течением времени изменяют свой состав в сторону увеличения соотношения CaO к SiO_2 . Твердая фаза имеет очень развитую поверхность (порядка $200 \text{ м}^2/\text{г}$). Удлиненная форма кристаллов и беспорядочное расположение их в пространстве приводит к образованию пор и зазоров между ними. Наличие

непрореагировавших клинкерных составляющих еще больше усугубляет неоднородность структуры.

Вода является составной частью бетона. По форме связи ее с твердым скелетом различают химическую, физико–химическую и физико–механическую связанную воду. Наиболее прочной формой связи является химическая вода. Ее удаление из бетона возможно лишь при температуре выше 100°C, т.е. при дегидратации цементного камня. Физико–химической связью обладает абсорбционная влага в порах и капиллярах, радиус которых менее 10^{-7} см. Вода в адсорбционных слоях отличается от свободной воды по химическим и термодинамическим свойствам. Диэлектрическая постоянная адсорбционной влаги в 40 раз меньше, чем у свободной воды, а температура замерзания на несколько десятков градусов ниже. Физико–механический тип связи воды в бетоне является наименее прочным. Она может быть полностью удалена из бетона при его высыхании.

Вода в порах и капиллярах бетона насыщена ионами Ca^{2+} и OH^- , поэтому pH ее равен 12–12,7. Гидроксид кальция переходит в раствор вследствие протекания реакций гидратации клинкерных материалов.

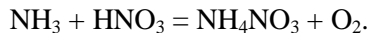
Гидроксид кальция имеет растворимость 1,3 г/л и является одной из наиболее растворимых составных частей бетона. При эксплуатации его концентрация может снижаться, что оказывает существенное влияние на устойчивость самого бетона и на стальную арматуру в случае применения железобетона.

Бетоны имеют невысокую прочность при растяжении и изгибе. Для устранения этого недостатка бетон армируют стальной арматурой (стержни или проволока). Такой материал называют железобетоном. Состояние стальной арматуры во многом определяет области применения и срок службы железобетонных конструкций. В плотном бетоне при толщине слоя 20–35 мм арматура надежно защищена, так как окружена щелочной средой с $\text{pH} = 11,5\text{--}12,5$. В этих условиях сталь пассивируется и находится в состоянии повышенной

коррозионной устойчивости. При значениях pH ниже 11,5 действие пассивации прекращается и начинается коррозия стали. Снижение щелочности бетона происходит в результате внешнего воздействия агрессивных сред. Поэтому особое значение приобретает разработка бетонов, обладающих повышенной химической устойчивостью.

Кислотоупорный бетон готовят из силиката натрия (жидкое стекло), ускорителя твердения Na_2SiF_6 и природных кислотоупорных наполнителей типа андезита, диабазы, маршаллита, кварца, отходов кислотоупорной керамики. Такой бетон обладает высокой механической прочностью и химической устойчивостью. Он стоек во всех кислых средах, за исключением HF и H_3PO_4 . Его используют для сооружения фундаментов, изготовления крупногабаритных изделий – башен, резервуаров, отстойников и др.

Рассмотрим в качестве примера антикоррозионную защиту грануляционной башни в производстве аммиачной селитры (рис.38). Аммиачную селитру получают по реакции



Сырьем служит газообразный NH_3 и 50–55% HNO_3 . Производство состоит из стадий: нейтрализация азотной кислоты аммиаком, упаривание растворов до плава аммиачной селитры и грануляция аммиачной селитры.

В качестве основного конструкционного материала применяется сталь 08X18H10T. Кристаллизацию плава производят в грануляционных башнях путем разбрызгивания капель плава и охлаждения их потоком воздуха. Строительные конструкции подвергаются воздействию растворов HNO_3 , плава и пыли NH_4NO_3 , оксидов азота. Температура при работе достигает 80°C в верхней части башни. Пыль и гранулы NH_4NO_3 , попадающие на конструкции, образуют пересыщенные растворы, проникающие в поры строительного материала. Водные растворы NH_4NO_3 имеют $\text{pH} = 4 - 5$ и в бетоне взаимодействуют с гидросиликатами кальция.

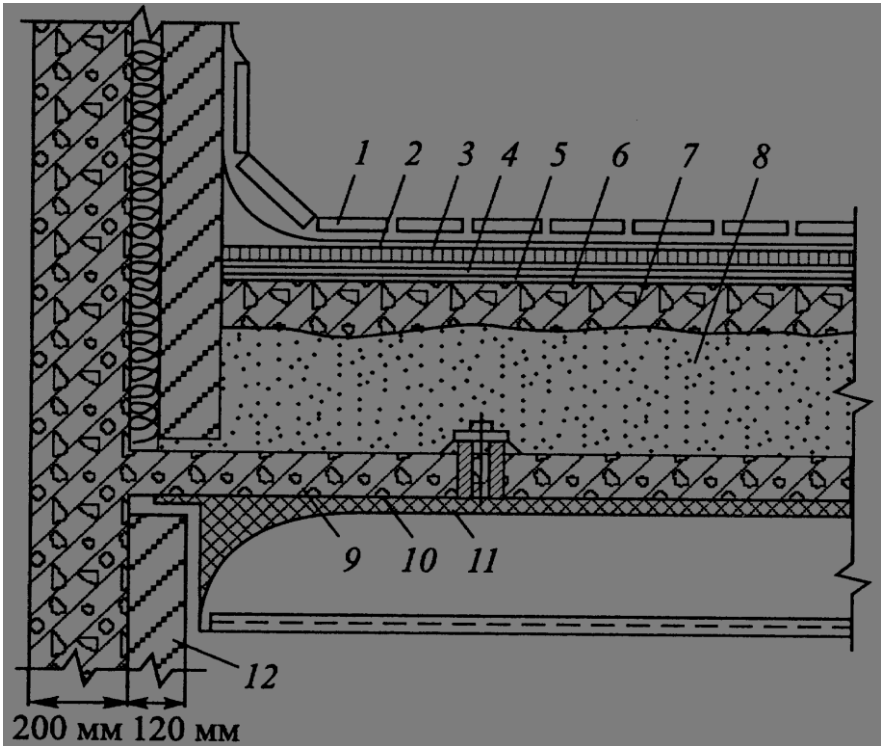


Рисунок 38 – Анतिकоррозионная защита перекрытия грануляционной башни: 1 – кислотоупорные керамические плитки (30 мм); 2 – битуминоль; 3 – кислотостойкий асфальт (40 мм); 4 – листовой полиизобутилен; 5 – холодная битумная грунтовка; 6 – цементная стяжка; 7 – шлакобетон; 8 – шлак; 9 – железобетонная плита; 10 – слой листового асбеста; 11 – нержавеющая сталь из 08X18N10T (2 мм); 12 – кислотоупорный кирпич

Вследствие этого происходит разрушение составляющих цементного камня и бетон быстро теряет прочность. Кристаллизация аммиачной селитры в порах сопровождается увеличением объема и вызывает дополнительные напряжения в материале и его разрушение.

С целью предохранения грануляционной башни используют бетон на низкоалюминатных цементах и заполнителях из твердых пород. Дополнительно бетон армируется стальной сеткой. На рис. 38 представлен пример защиты перекрытия ствола грануляционной башни. Основу перекрытия составляет железобетонная плита (9). Снизу перекрытие защищает от действия пыли аммиачной селитры, влаги и колебания температур стальное перекрытие (толщина 2 мм) из 08X18H10T (11) и асбестовая прокладка (10). В верхней части перекрытия слой шлака (8) покрыт шлакобетоном (7), затем по цементной стяжке (6) положена битумная грунтовка (5), листовой полиизобутилен (4), асфальт (4) и керамическая плитка (1).

Бетоны, получаемые из обычного сырья с добавками полимерных материалов, носят название *полимербетонов*. В качестве связующего могут быть использованы фурановые, эпоксидные, полиэфирные, акриловые и другие смолы. Такие бетоны обладают высокой плотностью, кислото- и щелочестойкостью, отличными физико-механическими свойствами. Их применяют для покрытия полов, армирования конструкций, строительства дорог.

В химической промышленности много конструкций работает при высоких температурах. Для этих условий разработан жаростойкий бетон, обладающий высокой термо- и жаростойкостью. Он отличается составом наполнителя (хромистый железняк, шамот и др.). Температура начала деформации под нагрузкой – 1000–1100⁰С. Такой бетон можно применять в виде отдельных блоков и изготавливать печи без металлического кожуха. Он нашел применение при изготовлении колчеданных печей в производстве серной кислоты.

ОРГАНИЧЕСКИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

На основе органических соединений производится большое число коррозионностойких материалов. Их химическая стойкость изменяется в широких пределах и зависит от структурных особенностей и химических свойств.

На химическую стойкость полимерных материалов влияют следующие факторы:

1 *Природа основной цепи.* Карбоцепные полимеры характеризуются низкой реакционной способностью, что обуславливает стойкость таких полимеров (например, полиэтилен, полиизобутилен) к действию кислот, щелочей и слабых окислителей. Наличие двойных связей в полимерах (например, каучук) понижает их стойкость в окислителях.

Гетероцепные полимеры (в главной цепи которых имеются, кроме углерода, другие атомы) склонны к деструкции, то есть под действием агрессивных сред протекают химические процессы, приводящие к изменениям химической структуры полимера, его молекулярной массы (например, гидролиз под действием кислот и щелочей).

2 *Наличие функциональных реакционноспособных групп,* входящих в состав полимера, так как не все группы и не в равной степени принимают участие в реакциях полимера с агрессивной средой. Например, на поливиниловый спирт, содержащий гидроксильные группы, оказывают влияние вода, кислоты и щелочи. Стойкость поливинилацетата, полиакриловой кислоты и других высокомолекулярных соединений, которые можно представить как производные полиэтилена при частичном или полном замещении водорода гидроксильными, ацетатными или другими функциональными группами, также понижена. Соединения, у которых водород в полиэтиленовой цепи замещен фтором или фтором и хлором, стойки во всех агрессивных средах.

3. *Степень кристалличности и структура полимера* (линейчатая, сетчатая). Сетчатая структура, также как и высокая кристалличность, повышает химическую стойкость

полимеров, так как процессы диффузии и набухания в этих полимерах протекают с иной скоростью, чем в аморфных полимерах или в полимерах с линейной структурой при том же химическом составе. Молекулярный вес практически не оказывает влияния на химическую стойкость (например, для эпоксидных смол).

4. *Стойкость полимеров к действию органических растворителей*, зависящая от полярности полимера и растворителя («подобное растворяется в подобном»). Так. неполярные полимеры – полиэтилен, полиизобутилен, полистирол и т.п. – набухают и растворяются в неполярных растворителях: бензине, бензоле, CCl_4 , но стойки в спирте, воде и других полярных растворителях.

Наоборот, полярные полимеры, содержащие группу ОН или $COOH$, например, фенольные смолы, полиамиды, стойки в неполярных растворителях – бензине, бензоле, но набухают или растворяются в полярных растворителях, например, в спиртах, метилхлориде.

5. *Проницаемость полимера*. Воздействие агрессивной среды на полимер сводится к трем основным процессам, которые могут протекать одновременно и в различных сочетаниях. Этими процессами являются: диффузия, набухание и химические реакции.

Коррозия полимеров происходит в гетерогенной системе; в результате диффузии агрессивная среда проникает в материал, вызывает набухание или химически взаимодействует с полимером; часто два процесса протекают одновременно. Следовательно, химическая стойкость полимеров будет характеризоваться их проницаемостью, то есть скоростью проникновения в них агрессивной среды.

1 Полимерные материалы

Полимерные материалы изготавливают из высокомолекулярных органических соединений. Исходным

сырьем, как правило, служат низкомолекулярные соединения (мономеры).

В таблице 16 приведены исходные соединения и повторяющиеся звенья некоторых высокомолекулярных соединений, имеющих практическое значение.

Таблица 16 – Исходные соединения и повторяющиеся звенья некоторых высокомолекулярных соединений

Наименование полимера	Исходный мономер	Повторяющееся звено
Полиэтилен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
Полипропилен	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}-\text{CH}_2-$ CH_3
Полиизобутилен	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Поливинилхлорид	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ Cl
Полистирол	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ C_6H_5
Фторопласт-3	$\text{CF}_2=\text{CFCl}$	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{Cl} \end{array}$
Фторопласт-4 (тетрафторэтилен)	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$

Макромолекулы могут иметь линейную, разветвленную или пространственную структуру. Высокомолекулярные соединения, которые при нагревании приобретают пластичность, а при охлаждении вновь возвращаются в твердое состояние, называются *термопластичными*.

Полимеры, которые при нагревании переходят в твердое состояние и при снижении температуры не восстанавливают первоначальных свойств, называются *термореактивными*. Из них нельзя получить пленки, волокна.

Наиболее широко используемыми в противокоррозионной технике термопластами является полиэтилен, полипропилен, фторопласты, поливинилхлорид и полиизобулен.

Основная часть химически стойких покрытий на основе реактопластов содержат в качестве полимерной основы эпоксидные, фенолформальдегидные, эпоксиноволачные, полиэфирные и винилэфирные смолы, а также как низкомолекулярные, так и высокомолекулярные карбо- и гетероцепные каучуки: полибутадиеновые, хлорпреновые и др.

Термопластичные и термореактивные полимерные материалы, во-первых, имеют принципиальные различия в закономерностях их взаимодействия с агрессивными средами, а, во-вторых, эти материалы наносят на защищенный металл по различной технологии.

Для материалов на основе гидрофобных термопластичных полимеров характерны низкая растворимость и непроницаемость для нелетучих электролитов. Однако это свойство может теряться при попадании в раствор следов органических растворителей. Для летучих электролитов время пробоя таких покрытий весьма незначительно.

Особенностью реактопластов является то, что все полимеры этой группы в той или иной степени проницаемы для воды. Для основной массы электролитов перенос воды в полимеры осуществляется с большей скоростью, чем других составных частей раствора. На практике это приводит к набуханию полимеров. Однако реактопласты как изолирующий

материал имеют ряд преимуществ. Для них характерно наличие ступенчатого профиля распределения кислот по координате диффузии, что затрудняет проскок кислоты к основному материалу. Это позволяет обеспечить работу в режиме полной изоляции от действия агрессивных кислот. При этом такой режим изоляции может быть обеспечен как для нелетучих, так и для летучих кислот. Материалы на основе реактопластов позволяют получать монолитные покрытия, не имеющие стыков, что имеет особое значение для работы в высокоагрессивных средах.

Однако **проницаемость** большинства **реактопластов** все же является достаточно **высокой** в агрессивных средах. Для решения этих противоречий в настоящее время принята и осуществляется концепция создания многослойных полимерных конструкций. Например, создана система антикоррозионных покрытий «ВИКОР», которые представляют собой толстослойные полимерные покрытия (1–2 мм) и предназначены для защиты внутренней поверхности технологического оборудования, работающего в условиях воздействия химически агрессивных сред.

По методу получения различают две основные группы полимерных материалов: полимеризационные и поликонденсационные.

При полимеризации молекула полимера образуется путем последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) к активному центру, находящемуся на конце растущей цепи, без выделения каких-либо побочных продуктов реакции.

При поликонденсации реакция образования макромолекулы происходит при взаимодействии би- или полифункциональных мономеров и (или) олигомеров, обычно сопровождающаяся отщеплением низкомолекулярного продукта (воды, спирта, NH_3 , галогенводорода и др.).

Термопласты большей частью относятся к **полимеризационным** полимерам, а **реактопласты** – к **поликонденсационным**, но есть и исключения.

Высокополимерные материалы могут применяться в виде конструкционных материалов, футеровок, лаков, паст.

Свойства полимеров зависят от химического состава, молекулярной массы, формы макромолекул, типа связи между молекулами, структуры, дисперсности.

1.1 Пластические массы

Пластические массы (пластмассы) – материалы, получаемые из природных или синтетических полимеров, способные при нагревании и давлении приобретать и устойчиво сохранять форму в результате охлаждения и отверждения.

Пластические массы имеют низкую плотность, устойчивы ко многим агрессивным средам, являются диэлектриками, могут быть упругими и эластичными. Они легко перерабатываются в изделия, а по удельной прочности некоторые из них превосходят цветные металлы и углеродистые стали. Но пластмассы имеют низкую теплостойкость, теплопроводность, твердость, малую жесткость и легко подвержены старению.

По составу пластические массы обычно подразделяют на простые (ненаполненные) и сложные (композиционные), хотя существуют и другие классификации.

Простые пластмассы состоят только из одного высокомолекулярного соединения (полиэтилен, полиизо-бутилен, полистирол, фторопласты и др.).

Сложные пластмассы в зависимости от применения состоят из нескольких компонентов: связующего, наполнителей, пластификаторов, красителей и других добавок.

Простые полимеризационные пластические массы

Наиболее важное значение из этого класса пластмасс имеют полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол и фторопласты.

Свойства простых пластмасс представлены в таблице 17.

Полиэтилен – термопластичный полимер. Исходный мономер – этилен C_2H_4 – получают из природных газов. Получение полимера может быть осуществлено по методу высокого или низкого давления. Полиэтилен высокого давления имеет молекулярную массу 1800–2500, полиэтилен низкого давления – 2500–3500. Последний обладает высокими прочностными показателями и химической стойкостью. При обычной температуре полиэтилен представляет собой твердый упругий материал, сохраняющий свои свойства до 60–70⁰С. При температурах 110–120⁰С он приобретает высокую эластичность.

На холоде полиэтилен не растворяется ни в одном растворителе, при 70–80⁰С он растворим во многих углеводородах. Полиэтилен устойчив к воздействию кислот, щелочей и растворов солей, но легко разрушается при соприкосновении с **окислительными** средами. Полиэтилен может быть использован как самостоятельный конструкционный материал. Из него готовят трубы, детали насосов, различную арматуру. Методом вакуум–формирования возможно изготовление крупногабаритной аппаратуры.

Полиэтилен можно сваривать непосредственным соединением нагретых листов без применения присадочного материала. Разработаны способы точечной сварки и **газопламенного напыления** полиэтилена на металлические конструкции, что обеспечивает хорошую защиту от коррозии.

Полиэтилен наносят на поверхность металла, загрунтованную лаком, методом напыления или вихревым способом. В первом случае частицы порошкообразного полиэтилена пропускают через воздушно–ацетиленовое пламя. Частицы оплавляются до пластического состояния и при ударе о металлическую поверхность сцепляются с ней и образуют сплошное покрытие. Во втором случае порошкообразный полиэтилен потоком воздуха наносится на нагретую до 250–300⁰С поверхность металла.

Таблица 17 – Физико–механические свойства простых пластмасс

Физико–химические свойства	Поли–этилен	Полипро–пилен	Полисти–рол блочный	Поливинил–хлорид	Фторо–пласт–4	Фторо–пласт–3
1	2	3	4	5	6	7
Плотность, кг/м ³	920–930	900	1100	1330–1430	2160–2260	2100–2160
Предел прочности, МПа: при растяжении; при сжатии; при изгибе	12–16	25–40	35–50	40–60	14–25	35–40
	12–15	60–70	80–100	80–100	12–20	50–60
	12–17	80–110	85–100	90–120	11–14	60–80
Относительное удлинение, %	500–600	350–800	1,5–2	10–25	250–500	20–40
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	10 ¹⁵	8·10 ¹³	10 ¹⁴ –10 ¹⁵	10 ¹² –10 ¹⁴	10 ¹⁵ –10 ¹⁶	1,2·10 ¹⁶
Диэлектрическая проницаемость (при частоте 50 Гц)	2,2–2,3	2,0–2,5	2,6	4,1	1,9–2,2	2,5–2,7
Тангенс угла ди–электрических потерь · 10 ⁴ (при частоте 50 Гц)	3	2–5	3–4,5	100	2–3	0,02–0,05

Продолжение таблицы 17

1	2	3	4	5	6	7
Электрическая прочность, кВ/м	45–60	35	20–25	15–45	20–30	13–15
Теплостойкость по Мартенсу, °С	60	100–110	80	65	260	70–80
Морозостойкость, °С	–70	–35	–20	–20	–270	–195
Температура размягчения, °С	110–120	160–170	100	160–170	327	210
Температурный предел применения, °С	80–110	140–150	60–70	60	260	120

Полипропилен по сравнению с полиэтиленом **более прочен** (табл.17). Он может длительно работать под нагрузкой при 100°C . Температура размягчения $160\text{--}170^{\circ}\text{C}$, морозостойкость $(-30 \text{ -- } -35)^{\circ}\text{C}$. Пропилен обладает высокой стойкостью в кислотах (в H_2SO_4 – до 96 %, в концентрированной HNO_3), в органических растворителях, ароматических углеводородах, минеральных и растительных маслах. Он **неустойчив в олеуме**, хлорсульфоновой кислоте, **дымящей азотной кислоте и бромной воде**.

Из полипропилена готовят листы различной толщины, трубы, электротехнические и машиностроительные детали, газонепроницаемую пленку. Его широко используют для футеровки аппаратов. Срок службы – 6–8 лет.

Исходным сырьем для *поливинилхлорида* является *хлорвинил* $\text{CH}_2=\text{CHCl}$. Это – газ, конденсирующийся в жидкость при -14°C . Поливинилхлорид представляет собой порошок с плотностью $1,4 \text{ кг/м}^3$, который можно перерабатывать на твердые материалы (*винипласт*) и мягкие пленочные материалы.

Винипласт – термопластический материал с молекулярной массой от 1800 до 120000. Винипласт стоек почти во всех минеральных кислотах (за исключением HNO_3 высокой концентрации и олеума), щелочах, растворах солей, органических растворителей. Он пластичен при нагревании до 140°C и ему можно придать любую форму. Однако винипласт имеет и недостатки, ограничивающие его применение: **низкий предел рабочей температуры ($40\text{--}50^{\circ}\text{C}$)**, **низкая ударная вязкость**, **большой коэффициент линейного термического расширения**, **постепенная деформация под нагрузкой**.

Из винипласта готовят аппаратуру, работающую при температурах от $+50$ до -20°C , но не несущую механических нагрузок. Винипласт легко сваривается. Он применяется как самостоятельный материал для изготовления труб, вентиляторов, теплообменной аппаратуры. Широко используется для изготовления вентиляционных систем в помещениях с агрессивной средой.

Для защиты аппаратов применяется пленочный винипласт толщиной 0,6–0,9 мм. При помощи перхлорвинилового клея он хорошо приклеивается к дереву, металлу и бетону.

Полистирол – твердый материал, устойчив к воздействию растворов кислот, щелочей, светостоек. Но он растворяется в органических растворителях. Полистирол является отличным диэлектриком при температурах от -80 до $+110^{\circ}\text{C}$. Его используют для изготовления изоляторов, фасонных изделий, лент и труб для изоляции проводов.

Фторопласты обладают исключительно высокой химической стойкостью и являются непревзойденными материалами в антикоррозионной технике.

Политетрафторэтилен – фторопласт–4 – является полимером тетрафторэтилена $[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$, т.е. полностью фторированного этилена. Он обладает высокой химической стойкостью, разрушается только расплавами щелочных металлов, фтором и фторированным керосином.

Важным свойством фторопласта–4 является его теплостойкость, он не изменяет своих свойств в интервалах температур от -190 до $+260^{\circ}\text{C}$. Отмечают также его низкий коэффициент трения и прочность при низких температурах.

Фторопласт–4 является отличным диэлектриком, стоек против деформации и не хрупкий. Молекулярная масса фторопласта может достигать до 400000–500000.

К недостаткам фторопласта–4 относится его низкая адгезия к металлам и другим материалам. Фторопласт–4 используется в виде химически стойких труб, шлангов, прокладок, сальниковой набивки, клапанов и фильтров для кислот.

В отечественной и зарубежной промышленности имеется опыт применения футерованных фторопластом–4 насосов, труб и фасонных частей к ним. Успешно применяются теплообменники из фторопласта–4 (тефлона). Они представляют собой пакеты из трубок диаметром от 2 до 6,35 мм и толщиной стенок 5–15 % от диаметра трубок. Трубки

смонтированы в пакеты в форме листов или цилиндров с площадью теплообмена до 4500 м².

Фторопласт-3 – является полимером трифторхлорэтилена $[-CF_2-CFCl-]_n$. Он выпускается в виде мелкодисперсного, легкосыпучего порошка и плавится при температуре 210⁰С. Применение фторопласта-3 допускается до 70⁰С, при отсутствии механической нагрузки – до 100⁰С. Он смачивается водой, не набухает в ней, не разрушается под действием разбавленных азотной, серной, соляной кислот, концентрированных растворов щелочей.

Фторопласт-3 используется для изготовления фасонных изделий и уплотнительных элементов.

Большим **преимуществом** фторопласта-3 является возможность получения из него **пленки** и нанесение его на металлическую поверхность для защиты от коррозии. Такое покрытие хорошо держится на изделиях из углеродистой и легированной стали, на алюминии и его сплавах.

Пленки из фторопласта-3 наносят на металлические поверхности из суспензии смеси этилового спирта с ксилолом. Затем смесь высушивается сначала при 50–60⁰С, а потом при 150⁰С. Высушенное покрытие сплавляется при 260–270⁰С в течение 10–12 минут. Пленки из фторопласта-3 устойчивы к кислотам, растворам солей. Их применяют для защиты аппаратуры при производстве хлорпроизводных и для хранения особо чистых веществ.

Сложные поликонденсационные пластические массы

Из этого класса пластмасс наиболее распространенными являются феноло–формальдегидные пластические массы. Большое распространение на их основе нашли композиционные материалы с наполнителями и слоистые пластики.

Образование фенол–формальдегидных смол происходит по реакции поликонденсации с выделением воды.

Поликонденсацию фенолов с альдегидами осуществляют в присутствии кислых или основных катализаторов. При использовании кислого катализатора и при избытке фенола получают новолачную (термопластичную) смолу; в присутствии щелочного катализатора и при избытке формальдегида получают резольную (терморезистивную) смолу.

При нагревании или в присутствии отвердителей смолы переходят в полимеры, имеющие сетчатое строение. В зависимости от наполнителя фенопласты подразделяются на прессованные, волокнистые и слоистые. Свойства фенопластов приведены в табл. 18.

Из *асбоволокнита* получают изделия общетехнического назначения (переключатели, фланцы, рукоятки, шестеренки). Материал стоек к воздействию воды, слабых растворов кислот, щелочей, достаточно термостоек – до 300°C .

Фаолит изготавливают на основе резольной смолы и асбеста. Он стоек в кислотах: серной (средних концентраций до 50°C), соляной (всех концентраций до 100°C), уксусной, фосфорной (до 80°C), лимонной (до 70°C). Также устойчив в растворах различных солей (до 100°C), в том числе натрия и кальция, в атмосфере газов: хлора и сернистого ангидрида до $90\text{--}100^{\circ}\text{C}$. Фаолит нестойк в азотной кислоте, плавиковой кислоте и щелочах.

Из фаолита готовят разнообразную аппаратуру: емкости, ректификационные башни, холодильники, барботеры, арматуру, трубы и т.д.

По сравнению с винипластом, для которого предельно допустимая температура $40\text{--}50^{\circ}\text{C}$, фаолит можно эксплуатировать до $130\text{--}150^{\circ}\text{C}$. Фаолит сравнительно хрупок, однако по механической прочности он превосходит кислотостойкую керамику.

Стекловолокниты – прочный, устойчивый к вибрационным нагрузкам материал, обладает высокой удельной прочностью, стоек к действию агрессивных сред и микроорганизмов.

Таблица 18 – Физико–механические свойства фенопластов

Физико–химические свойства	Пресс–порошки*		Волокниты			Слоистые пластики		
	новолач–ные	резоль–ные	асбово–локнит	фаолит	стекло–воло–книт	тексто–лит	асбесто–тексто–лит	стекло–тексто–лит
(Наполнитель)	Древес–ная мука и каолин	Квар–цевая мука	Асбестовое волокно		Стек–лянное во–локно	Текс–тиль–ная ткань	Асбес–товая ткань	Стек–лянная ткань
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Плотность, кг/м ³	1400	1750–1900	1950	1650	1700–1800	1300–1400	1500–1700	1700–1900
Предел прочности, МПа при растяжении; при сжатии; при изгибе	30–50 60 15	50–100 85–115 150–20	30 70 110	20–30 30–60 50–90	80–200 100–200 130	80–120 120–160 230–250	80–100 100–130 300–320	270–300 140 –
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	$5 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^{11}$ – $5 \cdot 10^{12}$	10^4	10^4	10^{10}	10^8	10^7	10^{12} – 10^{13}
Электрическая прочность, кВ/м	7–13	16–29	1,1	–	13	6–8	0,5–0,9	10–24

Продолжение таблицы 18

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	0,04–0,09	0,012	0,8–1,0	–	0,05	0,02– 0,08	0,8–0,9	0,02– 0,03 при 10^{10} Гц
Температура прессования, °С	150	170	170–190	200	150– 170	140– 170	145–170	150–170
Температурный предел применения, °С	140	140	200–300	120– 160	200	100– 120	200	250
*Новолачные (избыток фенола, катализатор – кислота); резольные (избыток формальдегида, катализатор – щелочь).								

Текстолит – это прессованный материал, изготавливаемый из хлопчатобумажной ткани или других слоистых материалов (например, асбестовая ткань), пропитанных фенол–формальдегидной смолой и отвержденных. Пропитанные смолой пакеты прессуются между нагретыми плитами гидравлических прессов при температуре 145–150⁰С. Текстолит прочнее фаолита. Он применяется для изготовления деталей, передающих усилия: шестерен, роликов для тросов, муфт и т.д.

Стеклотекстолит относится к волокнистым материалам. В качестве наполнителей применяют стекловолокнистые материалы в виде ориентированных элементарных волокон, стекложгутов или стеклотканей различных переплетений. Вид наполнителя оказывает основное влияние на свойства стеклотекстолита. Прочностные свойства стеклотекстолитов высокие. По удельной прочности они не уступают, а иногда и превышают аналогичный показатель для стали, дюралюминия и титана. Стеклопласты хорошо противостоят действию ударных и динамических нагрузок и обладают способностью гасить колебания элементов конструкций. Они стойки к воздействию растворов электролитов, масел, жидких топлив. Из них изготавливают крупногабаритные конструкции для хранения и транспортировки агрессивных жидкостей.

Прочностные свойства и теплостойкость могут быть повышены, если применять в качестве связующего материала эпоксидные, полиэфирные или кремнийорганические полимеры.

Силиконовые смолы, или кремнийорганические полимеры, содержат в основной цепи кремний и кислород (полисилоксаны, общая формула R_2SiO , где R – радикал). В зависимости от характера связи молекул и природы радикалов силиконы могут быть получены в виде смол, каучукоподобных веществ, масел. На основе этих соединений производят жаростойкие лаки, смазки, силиконовые каучуки и слоистые пластики.

Кремнийорганические покрытия можно нанести обычными методами: окунанием, распылением, кистью. Полное отверждение происходит в течение 5–10 часов при температуре 200–250⁰С.

Лаки могут длительное время эксплуатироваться в рабочей зоне при температуре свыше 200⁰С. Особенно ценны в этом отношении **фенил–силиконы**. Смешивая их с оксидами титана, получают покрытия, **стойкие к нагреву до 600⁰С**.

Силиконовые каучуки применяются для прокладок и уплотнителей, работающих при высоких температурах.

Покрытия из силиконовых полимеров устойчивы в кислороде, озоне, влажной атмосфере при температурах до 500–550⁰С. В качестве наполнителей применяют алюминий, титан.

Широко используются в химической промышленности композиции на основе *эпоксидных смол*.

Эпоксидные смолы – продукты поликонденсации многоатомных фенолов с эпоксигидрогруппой (например, эпихлоргидрином). Эпоксидные смолы имеют хорошую адгезию к металлу и после отверждения становятся устойчивыми к действию щелочей, бензина, ацетона, соляной кислоты, растворов неорганических солей.

Такие покрытия используют для защиты от коррозии дымовых труб, выпарных аппаратов, сушилок, насосов для перекачивания горячих жидкостей, крекинг–установок.

1.2 Каучуки и резины

Каучуки – это высокомолекулярные соединения, которые используются для получения резин, эбонитов и лаков, клеев, вязущих веществ. Каучуки имеют линейное строение, обладают высокой эластичностью, широким диапазоном рабочих температур. **При температуре 100⁰С они становятся хрупкими, а при температуре 200⁰С разжижаются** (табл. 19).

Таблица 19 – Характеристика синтетических каучуков

Название каучука	Исходные мономеры	Специальные свойства
1	2	3
Бутадиеновый (СКБ)	Бутадиен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	
Бутадиенстирольный (СКС)	Бутадиен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ Стирол $\text{CH}_2=\text{CH}$ C_6H_5	
Изопреновый	Изопрен $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ CH_3	
Бутадиеннитрильный (СКН)	Бутадиен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ Акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	Повышенная тепло- бензо- и масло- стойкость
Хлорпреновый (наирит)	Хлорпрен $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ Cl	—«—
Бутилкаучук	Изопрен $\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ CH_3 Изобутилен $\text{CH}_2=\text{C}$ / CH_3 \ CH_3	Повышенная химическая стойкость

Продолжение таблицы 19

1	2	3
Силиконовый (СКТ)	Кремний– органические соединения $\begin{array}{c} R \\ \\ HO-Si-OH \\ \\ R \end{array}$	Работает в широком интервале температур от $-60^{\circ}C$ до $300^{\circ}C$

Натуральный каучук (НК) получают из млечного сока каучуконосных тропических растений. Сок обрабатывают кислотами и затем вальцуют образующийся продукт.

Синтетические каучуки (СК) получают полимеризацией непредельных соединений. В зависимости от вида исходного материала и условий их обработки изготавливают каучуки с различными свойствами и стойкостью (табл. 20).

Резина и эбонит – продукты вулканизации каучука. Ее проводят в присутствии веществ–вулканизаторов (часто серы, оксидов металлов) при повышенной температуре. В зависимости от количества введенного вулканизатора получают мягкую резину (2–4%S), полужесткую (12–20%S) и жесткую резину (30–50%S). Последняя носит название эбонит.

Резины обладают уникальной способностью к обратной деформации в сочетании с высокой эластичностью и прочностью, сопротивляемостью к истиранию, воздействию агрессивных сред, газо– и водонепроницаемостью.

Бутадиенстирольный каучук (СКС) – сополимер бутадиена и стирола. Эбониты на его основе характеризуются высокой химической стойкостью. Они стойки в сухом и влажном хлоре, в концентрированной уксусной кислоте до $65^{\circ}C$, могут эксплуатироваться длительное время в 36% соляной кислоте до $80^{\circ}C$.

Таблица 20 – Некоторые свойства каучуков и резин на их основе

Наименование	Каучуки			Резины				
	Плотность, кг/м ³	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Плотность, кг/м ³	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Теплостойкость, °С	Характерные свойства
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Натуральный НК	910–930	20–30	700–800	917–937	25–34	550–650	80–110	Набухает в масле, бензине; окисляется
СКС	920	3–5	500–600	620–980	20–25	550–650	80–100	Высокая стойкость при истирании; окисляется
СКН	960	3–4,5	500–700	910–980	27–30	550–650	100–110	Не набухают в жидком топливе, масле

Продолжение таблицы 20

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Наирит	1270	25–30	800– 1100	1150– 1250	20–35	600–700	110–120	Химичес- ки и атмос- феростоек
Бутил- каучук	910	15–20	700–850	920	15–22	500–600	120	Атмосфе- ростоек и газонедро- ницаем
Полисило- ксановый каучук	1600– 2200	–	–	1600– 2200	4–50	220–300	250–300	Морозо-, кислоро- достоек, газонедро- ницаем
Фторкау- чуки	1800– 1900	–	–	1800– 1900	20–25	250–550	200–250	Химичес- ки инерт- ны, мо- розо-, кислоро- до-, мас- ло- и бен- зостойки

Бутадиеннитрильный каучук (СКН) – сополимер бутадиена и нитрила акриловой кислоты. Резины на его основе обладают бензомаслостойкостью, высокой сопротивляемостью абразивному износу и высокой **теплостойкостью (до 100⁰С)**.

Хлорпреновый каучук носит название наирит. Основным сырьем для его получения являются дешевые и доступные газы – ацетилен и хлористый водород.

Наириты растворяются в органических растворителях и дают маловязкие и концентрированные растворы, которые **легко можно наносить на защищаемую поверхность**. Невулканизированные покрытия из наирита являются термопластичными. Они **размягчаются** при температуре выше **40⁰С**. Если их выдержать несколько дней в растворе серной кислоты или хлористого натрия при 60–70⁰С, то покрытие вулканизуется и приобретает свойства резины. Такие покрытия отличаются хорошим сопротивлением старению, могут работать в кислотах, щелочах и растворах солей до 70⁰С. Выдерживают кратковременный нагрев до 90–95⁰С.

Гуммированием называется покрытие химической аппаратуры резиной или эбонитом. Внутреннюю поверхность аппарата обкладывают одним, двумя или более слоями сырой листовой резины с последующей вулканизацией. Вулканизация производится в специальных котлах, обогреваемых острым паром. Она может быть произведена заполнением аппарата кипящей водой, водными растворами солей, имеющими температуру кипения выше 100⁰С. Сырая резиновая смесь при нагревании превращается в прочную эластичную резину. Обкладками из хлоропреновых каучуков защищают трубопроводы, электролизеры, резервуары.

Сырая резина в железнодорожных цистернах подвергается самовулканизации без подогрева, которая летом завершается за месяц.

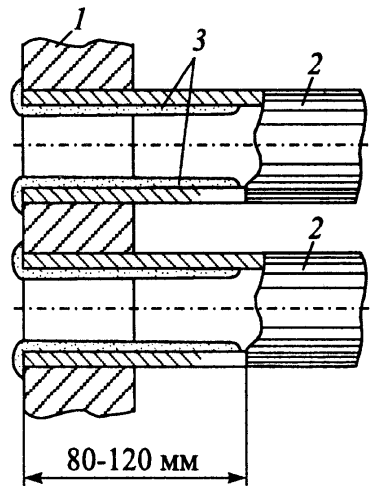
Эбониты обладают **хорошей адгезией к металлу**. Это свойство используется для создания двухслойного покрытия, которое часто применяется на химических заводах. Нижний слой делают из эбонита, а верхний слой выполняют из мягкой

резины. Такие покрытия устойчивы к действию соляной, плавиковой, уксусной, лимонной кислот, щелочей и растворов солей до 65°C . Они разрушаются только в сильно окислительных средах – в концентрированной серной кислоте и в азотной кислоте.

В качестве примера рассмотрим защиту теплообменной аппаратуры резиновыми покрытиями. Тонкие и бакелитовые покрытия стальных труб теплообменных аппаратов достаточно хорошо защищают сталь от коррозии. Но они не защищают ее от эрозии и интенсивного гидроабразивного износа. Между тем часть теплообменной аппаратуры подвергается сильному износу под воздействием вод со взвешенными механическими твердыми частицами. В этом случае надежная защита от коррозионного и абразивного износа может быть достигнута только с помощью резиновых покрытий. Покрытия из наирита обладают хорошими защитными свойствами. Опыт эксплуатации таких теплообменников имеется на некоторых заводах России и США (рис. 39).

Рисунок 39 – Схема защиты концов трубок от коррозионно-эрозионного износа резиновым покрытием из наирита:

1 – трубная доска; 2 – трубы; 3 – резиновое покрытие



Следует учесть только, что у гуммированного теплообменника будет снижен коэффициент теплопередачи по сравнению с теплообменником без защитного покрытия.

Бутилкаучук является продуктом современной полимеризации изобутилена и изопрена. Он отличается инертностью к воздействию агрессивных сред, высокой газонепроницаемостью и малой водонабухаемостью. Резины на его основе противостоят действию некоторых органических растворителей.

Силиконовые каучуки обладают высокой теплостойкостью до $250\text{--}300^{\circ}\text{C}$ и морозостойкостью до $-50\text{--}-60^{\circ}\text{C}$. Их недостатком является сравнительно низкая коррозионная устойчивость.

Фторкаучуки являются непревзойденным материалом по химической стойкости и теплостойкости. Изделия на их основе можно эксплуатировать в сильно агрессивных средах и окислителях до температуры 200°C . Недостатком этого каучука является его высокая усадка, что затрудняет его применение для защиты химической аппаратуры.

2 Графитовые материалы

Материалы на основе угля и графита находят широкое применение в химической промышленности. Графит обладает высокой химической стойкостью и теплопроводностью. По теплопроводности он превосходит хромоникелевые стали и свинец в 3–5 раз (рис. 40). Кроме того, он обладает свойством

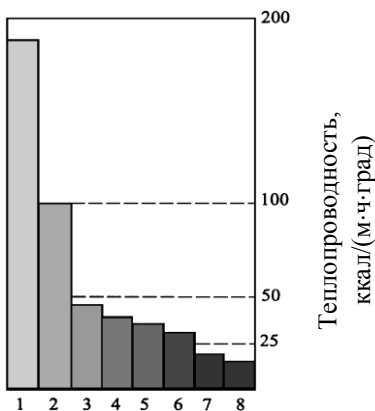


Рисунок 40 – Теплопроводность углеграфитовых материалов и металлов: 1 – алюминий; 2 – бакелитированный графит (игурит); 3 – тантал; 4 – углеродистая сталь; 5 – антегмит АМТ-1; 6 – свинец; 7 – нержавеющая сталь 12X18H9; 8 – титан

самосмазывания, на его поверхности в меньшей степени откладывается накипь и загрязнения, чем на других материалах.

Одновременно с этим графит обладает малой деформацией и является хрупким материалом. Особенно большим недостатком графита является его высокая пористость, доходящая до 30–35 %.

Искусственный графит готовят из нефтяного кокса и каменноугольного пека путем нагревания до 1200°C и дальнейшего прокаливания при 300°C без доступа воздуха.

Для уменьшения пористости графит пропитывают различными порозаполняющими веществами. Последние должны обладать инертностью к агрессивным средам и незначительно снижать теплопроводность материала.

Наиболее часто применяется пропитка графита бакелитом и фенол–формальдегидными смолами. После пропитки изделия подвергают термической обработке, постепенно повышая температуру до $120\text{--}130^{\circ}\text{C}$. Количество смолы, проникающей в поры графита, доходит до 20% от веса основного материала. В результате пропитки графита увеличивается его механическая прочность, теплопроводность почти не изменяется, но температурный предел работы снижается с 400°C до $150\text{--}160^{\circ}\text{C}$. Вместо фенол–формальдегидных возможно применение кремнийорганических и эпоксидных смол.

В высококонцентрированной серной кислоте при температуре $200\text{--}250^{\circ}\text{C}$ фенол–формальдегидная пропитка разрушается и материал становится непригодным к эксплуатации. В настоящее время освоены способы получения непроницаемого графита, обладающего высокой химической стойкостью в H_2SO_4 при высоких температурах. Детали теплообменных аппаратов из графитовых блоков, пропитанные политетрафторэтиленом (фторопласт–4), становятся непроницаемыми в концентрированной серной кислоте. При погружении графитовых блоков в расплавленный цирконий

или кремний получают непроницаемый графит, устойчивый в 80% H_2SO_4 при 200°C .

На основе графитового порошка и фенол-формальдегидной смолы получают материал под названием антегмит. Графитовый пресс-порошок и смолу прессуют в горячих формах, а затем подвергают термической обработке. Антегмит АТМ-1 – антикоррозионный и антифрикционный теплопроводный материал. Он обладает пониженной (примерно в 2 раза) теплопроводностью и повышенной прочностью по сравнению с пропитанным графитом. Физико-механические свойства АТМ-1 могут быть улучшены при термической обработке.

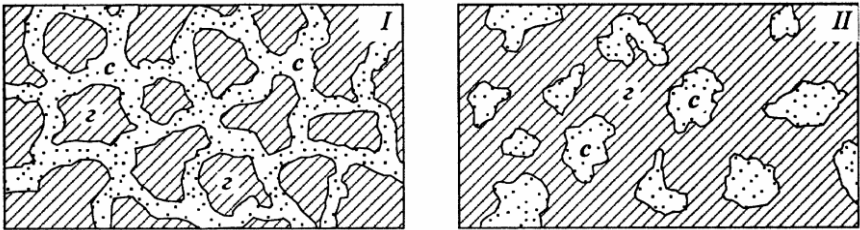


Рисунок 41 – Схема структуры углеграфитовых материалов:
I – антегмит АТМ-1; II – бакелитированный графит; г – графит;
с – фенол-формальдегидная смола

Хотя химический состав бакелитированного графита и антегмита АТМ-1 практически одинаков, отождествлять эти материалы по эксплуатационным свойствам нельзя. Как видно из рис. 41, в бакелитированном графите непрерывная фаза состоит из графита, а отвердевшая феноло-формальдегидная смола является порозаполнителем. В антегмите АТМ-1 непрерывная фаза состоит из отвердевшей смолы, а порошкообразный графит является наполнителем.

Бакелитовые лаки получают растворением резольной смолы в спирте. Обычно наносят 4–5 слоев лака, причем каждый слой сушат при температуре $160\text{--}170^\circ\text{C}$. Бакелитовые

лаки широко используют в химической промышленности. Они стойки по отношению к большинству агрессивных сред, за исключением окислителей, щелочей и некоторых органических соединений. Недостатком бакелитового лака является его хрупкость.

Графитовые материалы инертны к воздействию серной, соляной, плавиковой кислот, к растворам солей, ко многим органическим соединениям, но разрушаются щелочами, фтором и бромом. Они широко применяются при изготовлении теплообменников, крупногабаритной аппаратуры – реакторов, испарителей, абсорберов, конденсаторов. Из них изготавливают также арматуру, детали насосов, футерованные плитки, электроды.

Высокая теплопроводность графитовых материалов делает их непревзойденными для изготовления теплообменной аппаратуры, работающей в высокоагрессивных средах. В производстве хлористого водорода применяют холодильники из игурита, которые служат по семь лет и более. На ряде химических заводов работают абсорбционные колонны, изготовленные из бакелитированного графита и заполненные фторопластовыми кольцами. В Германии на этой стадии производства применяют аппараты из пропитанного графита – игурита, выполненные в виде многокамерных абсорберов для получения соляной кислоты, работающие по принципу прямотока и противотока.

На рис. 42 представлен теплообменник, выполненный из пропитанного графита.

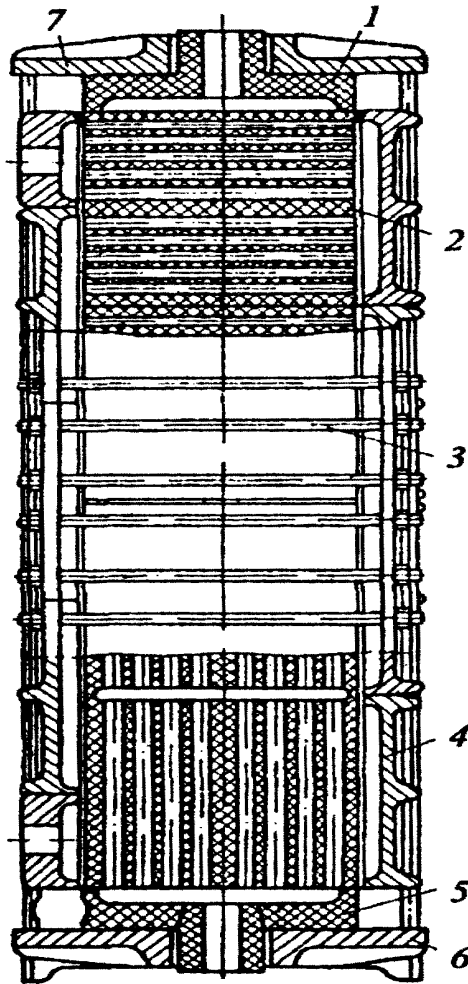


Рисунок 42 – Теплообменный аппарат блочного типа из пропитанного графита (одноходовой по вертикальным каналам): 1 – верхняя графитовая крышка; 2 – графитовый блок; 3 – стальная стяжка; 4 – боковая чугунная плита; 5 – нижняя графитовая крышка; 6 – нижняя чугунная плита; 7 – верхняя чугунная плита

Список литературы

1. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. – М.: Физматлит, 2002.
2. Шлугер М.А., Ажогин Ф.Ф., Ефимов Е.А. Коррозия и защита металлов. – М.: Металлургия, 1981.
3. Клинов И.Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы. – М.: Машиностроение, 1967.
4. Воробьева Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. – М.: Химия, 1975.
5. Воробьева Г.Я. Химическая стойкость полимерных материалов. – М.: Химия, 1981.