

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СОСТАВОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПЛАВИЛЬНОГО, ВСПОМОГАТЕЛЬНОГО ОБОРУДОВАНИЯ И ГАЗОХОДОВ ОТ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПАРОВ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ И КИСЛЫХ ГАЗОВ

А. Р. Цыганов¹, А. С. Панасюгин², И. И. Курило³, Н. П. Машерова³, Н. Д. Павловский⁴

¹Институт управления и предпринимательства, ул. Славинского, 1/3, 220086, г. Минск, Беларусь,
e-mail: atsyganov@imb.by

²Белорусский национальный технический университет, пр-т Независимости, 65, 220027, г. Минск, Беларусь.
e-mail: litteh@bntu.by

³Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь
e-mail: september@tut.by; kurilo@belstu.by; Masherova.Nat@mail.ru

⁴Гродненский государственный медицинский университет, ул. Горького, 80, 230009, г. Гродно, Беларусь
e-mail: pavlovskij-nic@mail.ru

Поступила 28.03.2025 г.

На всех машиностроительных заводах имеются плавильные печи, металлические конструкции которых корродируют. В этой связи большой интерес представляют составы термостойких покрытий, способных защищать конструкции от воздействия высоких температур и связанной с этим агрессивным поведением среды химической (газовой) коррозии, и создание новых материалов.

Введение. Современные технологии требуют применения материалов, отвечающих самым разнообразным требованиям. Очень часто от деталей механизмов требуется способность противостоять коррозионным факторам и термическим нагрузкам одновременно. Практически на всех машиностроительных заводах имеются плавильные и термические печи, металлические конструкции которых корродируют, а теплоизоляционная футеровка разрушается под действием высоких температур. Для повышения уровня защищенности металлические конструкции обрабатываются специальными термостойкими красками и эмалями [1].

По этой причине большой интерес представляет анализ составов термостойких лакокрасочных покрытий, способных защищать конструкции от воздействия высоких температур, а также связанной с этим агрессивным поведением среды химической (газовой) коррозии, и создание новых материалов на базе золь-гель технологий, в состав которых в качестве связующего входят неорганические полимерные вещества [2].

Целью данной работы являлось проведение анализа образования паров минеральных кислот и их взаимодействия с компонентами защитных

покрытий на основе монтмориллонита, сшитых основными солями железа монтмориллонитовых глин и шунгита.

Развитие технологий, освоение новых производственных процессов и видов продукции все актуальнее ставит задачи по охране окружающей среды, а также разработке материалов и способов нейтрализации загрязнителей.

Как показано в фундаментальных исследованиях, основным коррозионно-активным компонентом в отходящих газах при ваграночной плавке и плавке в электродуговых печах при производстве вторичного алюминия является диоксид серы, а также оксиды углерода и азота [3, 4].

На сегодняшний день в Республике Беларусь для получения железосодержащих материалов в основном используются вагранки трех типов с производительностью 3, 5, 10 т/ч, а при получении вторичного алюминия в печах САТ-0,15, САТ-0,5 и САТ-2,5 соответственно с производительностью 0,15, 0,5 и 2,5 т/ч.

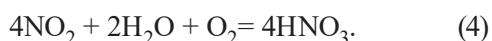
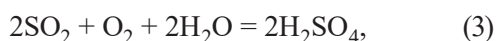
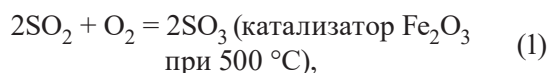
Различные конструкции плавильных агрегатов и вспомогательного оборудования практически всегда имеют сварные швы.

В этих местах коррозия происходит, поскольку на поверхности всегда присутствует Fe_2O_3 ,

Таблица 1. Количество паров серной кислоты в отходящих газах с учетом производительности вагранок [14]

№	Производительность вагранки, т/ч	Показатель	Значения, кг/т
1	3,0	SO ₂ (удельные)	1,2
2		H ₂ SO ₄ (расчетные)	1,5
3	5,0	SO ₂ (удельные)	1,2
4		H ₂ SO ₄ (расчетные)	1,5
5	10,0	SO ₂ (удельные)	1,2
6		H ₂ SO ₄ (расчетные)	1,5

который наряду с такими соединениями, как V₂O₅, Pt и NaVO₃, является катализатором превращения SO₂ в SO₃, а в последующем – в серную кислоту, то же самое происходит с оксидами NO₂ при контакте с парами воды, содержащимися в воздухе [5–9]. Данный процесс описывается следующими уравнениями:



Методы исследования и расчеты. При проведении исследования использовали дифрактометр ДРОН-3 (CuK_α-излучение), сканирующий электронный микроскоп Vega II LMV (Tescan, Чехия), энергодисперсионный спектрометр Inca 350 (Oxford Instruments, Англия).

Исходя из данных проведенного исследования, можно констатировать, что основными факторами, влияющими на параметры пористой структуры слоисто-столбчатых сорбентов, синтезированных путем введения в монтмориллонитовую глину полигидроксикомплексов железа, являются основность и концентрация модифицирующего раствора ПГК Fe³⁺ [7, 10].

Установлено, что оптимальными параметрами синтеза сшитых монтмориллонитовых глин является степень основности 1,5 и концентрация модифицирующего раствора ПГК Fe³⁺ 15 мг-экв/г глины. При синтезе сшитой глины в приведенных выше условиях при прокаливании свыше 800 °C сшитый монтмориллонит превращается в непористую керамику, которая имеет достаточную стойкость при контакте с парами серной кислоты при температурах 700 °C и выше [10–13].

Теоретическая оценка количества паров кислот в отходящих газах с учетом производительности вагранок представлена в табл. 1. За основу принимались удельные показатели выбросов в атмосферу, приведенные в РД 0212.3-2002.

На рис. 1 представлены данные изменения температуры в газоходе в зависимости от расстояния от верхнего среза завалочного окна для вагранки производительностью 3,0 т/ч, где был выбран температурный интервал, в котором были рассчитаны термодинамические параметры для процессов, приведенных в формулах (1)–(3).

На рис. 2–5 представлены данные термодинамических расчетов для различных процессов образования паров серной кислоты.

Исходя из данных, представленных на рис. 2–5, с точки зрения термодинамики наиболее вероятным является протекание процессов образования паров серной кислоты по реакциям (1) и (2), которые протекают в температурном интервале 50–325 °C, что соответствует высоте

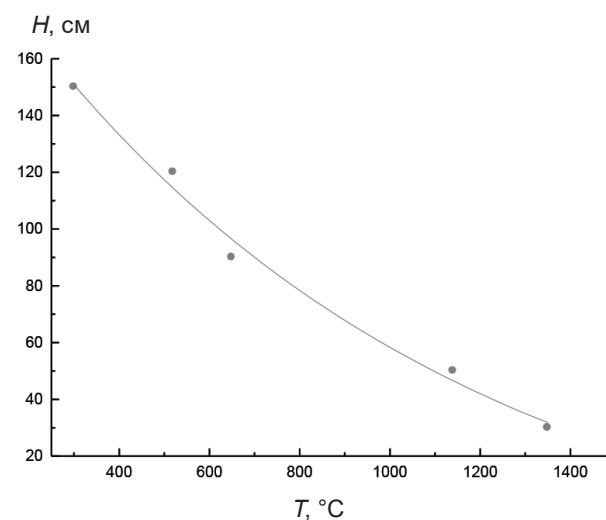


Рис. 1. Изменения температуры в газоходе от расстояния от верхнего среза завалочного окна для вагранки производительностью 3,0 т/ч

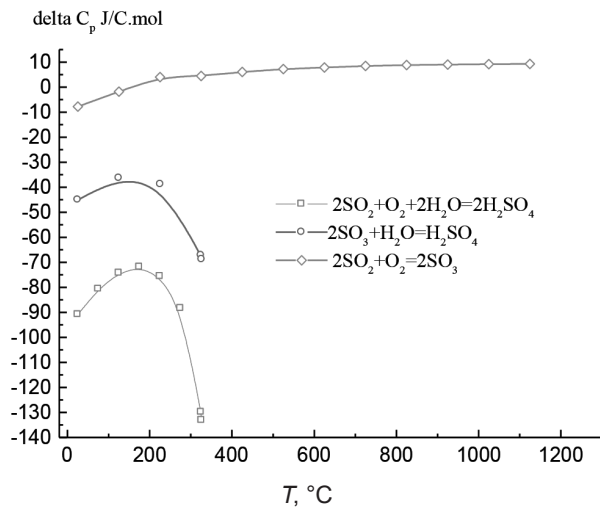


Рис. 2. Зависимость изменения ΔC_p J/C.mol от температуры для различных процессов образования паров серной кислоты

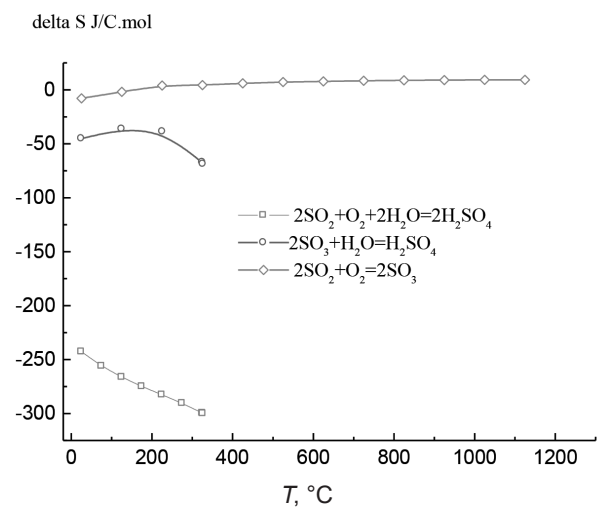


Рис. 3. Зависимость изменения ΔS J/C.mol от температуры для различных процессов образования паров серной кислоты

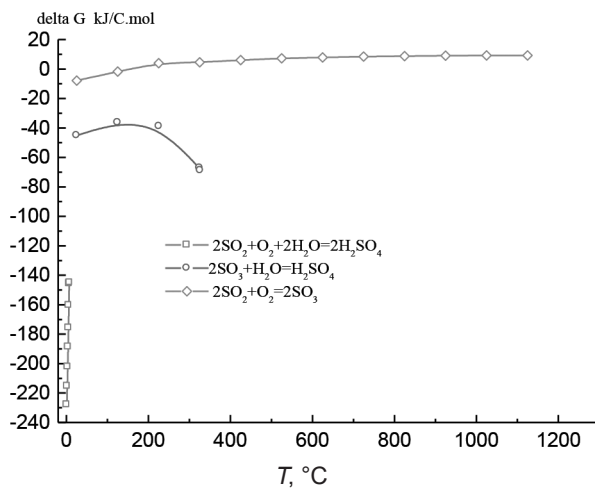


Рис. 4. Зависимость изменения ΔG kJ/C.mol от температуры для различных процессов образования паров серной кислоты

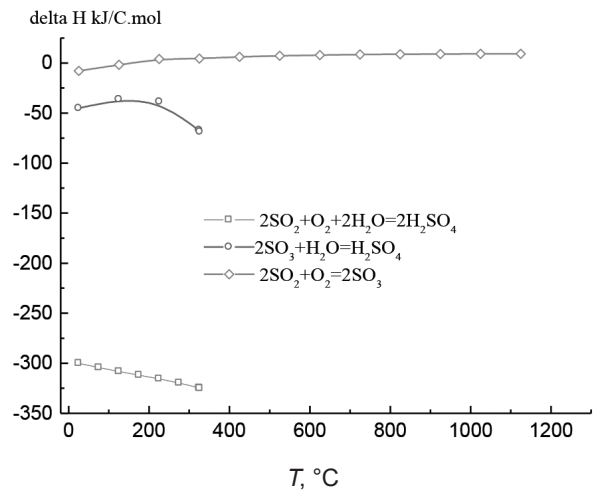


Рис. 5. Зависимость изменения ΔH kJ/C.mol от температуры для различных процессов образования паров серной кислоты

120–150 см от верхнего среза завалочного окна вагранки (рис. 1) [15].

В табл. 2 приведены результаты изменения фазового состава компонентов покрытий до и после контакта с серной кислотой.

Исходя из тенденции изменения фазового состава исследуемых образцов, можно сделать выводы о том, что для монтмориллонита характерно взаимодействие серной кислоты обменными катионами (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ и K^+), а также Al^{3+} и Fe^{3+} .

Последнее обстоятельство определяется спецификой строения монтмориллонитовых глин, которые имеют подвижную структурную решетку. Это приводит при контакте с водой и водны-

ми растворами различных соединений к набуханию минерала и, как следствие, к увеличению площади контакта серной кислоты с поверхностью бентонита [14]. Следствием является частичный переход в растворимое состояние оксидов Mg, Ca, Na, K, Al и Fe. В результате этого наблюдается значительное уменьшение их в составе прореагировавшего минерала с одновременным увеличением в составе образца доли оксида кремния [16].

В случае шунгита при контакте с раствором серной кислоты наблюдается значительное уменьшение содержания в составе материала Fe_2O_3 , мусковита, FeS_2 и Fe, которые переходят в рас-

Таблица 2. Фазовый состав компонентов покрытий после контакта с серной кислотой

№	Соединение	Монтмориллонит, мас.%	Шунгит, мас.%	Периклаз, мас.%
1	SiO ₂	+ 6,1	+ 14,1	+ 12,1
2	Al ₂ O ₃	- 6,2		+ 10,7
3	Fe ₂ O ₃	- 0,31	- 4,3	
4	MgO	- 3,3		- 33,7
5	CaO	- 1,12		
6	Na ₂ O	- 0,9		
7	K ₂ O			
8	Cr ₂ O ₃			
9	H ₂ O	+ 0,42	+ 0,13	
10	Мусковит (K ₂ (Al _{3,74} Fe _{0,26})(Si ₆ Al ₂ O ₂₀)(OH) ₄)		- 9,93	
11	FeSi			
12	CaCO ₃			
13	FeS ₂		- 6,4	
14	Fe		- 5,6	
15	Углерод		+ 12,6	

творимое состояние. Это, соответственно, приводит к увеличению относительной доли SiO₂ на 14,1 %, углерода – на 12,6 %. В отличие от монтмориллонитовых глин, которые имеют подвижную структурную решетку, шунгит имеет жесткую кристаллическую структуру, и количественные показатели перехода в растворимое состояние вышеуказанных соединений обусловлены в первую очередь степенью измельчения – поверхностью контакта материала с серной кислотой [15].

При контакте отходов периклаза, которые образовались в ходе металлургического процесса с серной кислотой, изменение фазового состава обусловлено переходом соединений магния в растворимое состояние (более 33 %) с одновременным увеличением относительной доли оксидов кремния и алюминия соответственно на 12,1 % и 10,7 %.

Различный характер взаимодействия соединений алюминия с серной кислотой, вероятно, определяется кристаллографической модификацией, в которой они находятся [15, 16].

Заключение. Таким образом, в ходе проведения исследования выяснено следующее.

В зависимости от расстояния от верхнего среза завалочного окна (от 30 до 150 см) для вагранки производительностью 3,0 т/ч температура отходящих газов может составлять от 50 до 325 °С.

При проведении исследования рассматривались три направления протекания процесса об-

разования паров серной кислоты и азотной кислоты: 1) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$; 2) $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$; 3) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4$; 4) $4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{HNO}_3$. В результате термодинамических расчетов для различных процессов образования паров серной кислоты выяснилось, что наиболее вероятным является протекание процессов образования паров серной кислоты по реакциям (1) и (2), которые протекают в температурном интервале 50–325 °С.

Анализ характера взаимодействия исследуемых образцов с серной кислотой позволил определить, что для бентонита характерен частичный переход в растворимое состояние оксидов Mg, Ca, Na, K, Al и Fe. В результате этого наблюдается значительное уменьшение их в составе прореагировавшего минерала с одновременным увеличением в составе образца доли оксида кремния. Для шунгита – увеличение относительной доли SiO₂ на 14,1 %, углерода – на 12,6 % с одновременным уменьшением содержания в его составе Fe₂O₃, мусковита, FeS₂ и Fe.

Для отходов периклаза характерно изменение фазового состава, обусловленного переходом соединений магния в растворимое состояние.

Резюмируя, с целью повышения кислотоустойчивости защитных покрытий необходимо производить предварительную кислотную обработку компонентов защитных покрытий, а также определить оптимальное их соотношение.

Литература

1. **Organic-inorganic** insulating coatings based on sol-gel technology / O. A. Shilova, S. V. Hashkovsky, E. V. Tarasyuk [et al.] // Sol-Gel Science and Technology. – 2003. – Vol. 26, № 1–3. – P. 1131–1135.
2. **Алхазов, Т. Г.** Глубокое каталитическое окисление органических веществ / Т. Г. Алхазов, Л. Я. Марголис. – М. : Химия, 1985. – 186 с.
3. **Тенденции** использования бентонитовых глин в машиностроении / А. С. Панасюгин, А. Р. Цыганов, Н. П. Машерова [и др.] // Литье и Металлургия. – 2020. – № 4. – С. 78–89.
4. **Бентонитовые** глины сферы применения / А. С. Панасюгин, Н. П. Машерова, И. Л. Кулинич [и др.] // Литье Украины. – 2021. – № 1. – С. 2–12.
5. **Комаров, В. С.** Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии / В. С. Комаров ; Акад. наук БССР, Ин-т общ. и неорган. химии. – Минск : Наука и техника, 1970. – 317 с.
6. **Влияние** гидроксокомплексов алюминия, железа и циркония на пористую структуру монтмориллонита / В. С. Комаров, А. С. Панасюгин, А. И. Ратько [и др.] // Весці Акадэміі навук БССР. Серыя хімічных навук. – 1991. – № 5. – С. 20–24.
7. **Влияние** условий синтеза на физико-химические свойства сорбентов на основе монтмориллонита и основных солей железа / В. С. Комаров, А. С. Панасюгин, Н. Е. Трофименко [и др.] // Коллоидный журнал. – 1995. – Т. 57, № 1. – С. 51–54.
8. **Структура** и термическая устойчивость монтмориллонита, модифицированного комплексом железа – циркония / В. С. Комаров, А. С. Панасюгин, А. И. Ратько [и др.] // Весці Акадэміі навук БССР. Серыя хімічных навук. – 1992. – № 2. – С. 8–11.
9. **Монтмориллонит**, интеркалированный смешанными олигомерными комплексами Fe–Ni / А. С. Панасюгин, А. И. Ратько, Н. Е. Трофименко [и др.] // Коллоидный журнал. – 1993. – Т. 66, № 5. – С. 1030–1034.
10. **Панасюгин, А. С.** Влияние смешанных гидроксо-комплексов Fe–Al на пористую структуру монтмориллонита / А. С. Панасюгин, А. И. Ратько, Н. П. Машерова // Коллоидный журнал. – 1999. – Т. 62, № 5. – С. 1–6.
11. **Панасюгин, А. С.** Адсорбция аммиака и диоксида серы сорбентами на основе модифицированного монтмориллонита / А. С. Панасюгин, А. И. Ратько, Г. В. Бондарева // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77, № 5. – С. 851–852.
12. **Панасюгин, А. С.** Удаление диоксида серы и аммиака из воздушной среды / А. С. Панасюгин, Г. В. Бондарева, Н. П. Машерова // Металлургия : респ. межвед. сб. науч. тр. / редкол.: В. И. Тимошпольский (гл. ред) [и др.]. – Минск : Выш. шк., 2003. – Вып. 27. – С. 142–145.
13. **Панасюгин, А. С.** Адсорбционно-структурные свойства монтмориллонита, интеркалированного гидроксокомплексами железа и редкоземельных металлов / А. С. Панасюгин, Г. В. Бондарева // Коллоидный журнал. – 2003. – № 3. – С. 520–523.
14. **Исследование** свойств защитных составов на основе бентонитовых глин при контакте кислотсодержащимиходящими газами, образующихся в ходе проведения металлургических процессов получения чугуна / А. С. Панасюгин, А. Р. Цыганов, И. Л. Кулинич [и др.] // Литье Украины. – 2021. – № 10. – С. 30–37.
15. **Денисова, В. С.** Жаростойкое стеклокерамическое покрытие для защиты деталей камер сгорания газотурбинных двигателей / В. С. Денисова, Г. А. Соловьева // Авиационные материалы и технологии. – 2016. – № 4 (45). – С. 18–22.
16. **Розенберг, Е. В.** Золь-гель технология как основа для защитных покрытий в литейном производстве / Е. В. Розенберг, О. С. Комаров // Сб. науч. работ 75-й науч.-техн. конф. науч. работников, докторантов и аспирантов БНТУ, Минск, 14 апр. 2022 г. / сост.: А. П. Бежок, И. А. Иванов. – Минск : БНТУ, 2022. – С. 56–58.

**SYNTHESIS AND STUDY OF PROPERTIES OF COMPOSITIONS
FOR PROTECTION OF SURFACES OF SMELTING, AUXILIARY EQUIPMENT
AND GAS DUCTS FROM MINERAL ACID VAPOURS AND ACIDIC GASES**

A. R. Tsyganov¹, A. S. Panasyugin², I. I. Kurilo³, N. P. Masherova³, N. D. Pavlovsky⁴

¹*The Institute of Management and Entrepreneurship Minsk, Slavinskogo str., 1/3, 220086, Minsk, Belarus,
e-mail: atsyganov@imb.by*

²*Belarusian National Technical University, Independence Ave., 65, 220027, Minsk, Belarus,
e-mail: litteh@bntu.by*

³*Belarusian State Technological University, Sverdlova str., 13a, 220006, Minsk, Belarus,
e-mail: september@tut.by; kurilo@belstu.by; Masherova.Nat@mail.ru*

⁴*Grodno State Medical University, Gorkogo str., 80, 230009, Grodno, Belarus, e-mail: pavlovskij-nic@mail.ru*

At all machine-building plants there are melting furnaces, metal constructions of which corrode. In this connection compositions of heat-resistant coatings capable to protect constructions from influence of high temperatures and related aggressive behaviour of environment – chemical (gas) corrosion and creation of new materials are of great interest.