

УДК 541.64.004.14:66

Шевчук С.В. (ГУ «НИОХИМ»)

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Показані переваги і недоліки використання в хімічній промисловості в якості конструкційних матеріалів деяких видів полімерів. Стосовно до содового виробництва рекомендована заміна деяких металевих конструкційних матеріалів на полімерні. При виборі матеріалу для устаткування з полімерів слід брати до уваги їх корозійну стійкість до хімічно агресивних середовищ та інші фізико-механічні властивості.

Показаны преимущества и недостатки использования в химической промышленности в качестве конструкционных материалов некоторых видов полимеров. Применительно к содовому производству рекомендована замена некоторых металлических конструкционных материалов на полимерные. При выборе материала для оборудования из полимеров следует учитывать их коррозионную стойкость к химически агрессивным средам и другие физико-механические свойства.

Certain advantages and disadvantages of polymers application as construction materials in chemical industry are shown. It is recommended to replace certain metal construction materials by polymer ones in soda production. When choosing material for equipment their corrosion resistance to chemically aggressive fluids and other physical and chemical properties should be taken into account.

Ключевые слова: конструкционные материалы, полимеры, стеклопластик, полиэфирные смолы, коррозионная агрессивность.

Причиной, по которой выходят из строя металлические трубы, является коррозия. Разрушительные коррозионные процессы могут быть значительно снижены или совсем ликвидированы при правильном выборе материалов, устойчивых к коррозии. Одним из таких материалов являются стеклопластики. Стеклопластики представляют собой композитные конструкционные материалы, сочетающие высокую прочность с относительно небольшой плотностью. Применение стеклопластиковых труб взамен металлических увеличивает срок службы трубопроводов в 5–8 раз, исключает применение антикоррозионных защитных средств, в 4–8 раз снижает массу трубопровода, исключает применение сварочных работ.

Механические свойства стеклопластика определяются преимущественно характеристиками наполнителя и прочностью связи его со связующим. Удельный вес стеклопластиков колеблется от 0,4 г/см³ до 1,8 г/см³ и в среднем составляет 1,1 г/см³. Напомним, что удельный вес металлов значительно выше, например, стали – 7,8 г/см³, а меди – 8,9 г/см³. Даже удельный вес одного из наиболее легкого сплава, применяемого в технике, – дуралюмина составляет 2,8 г/см³. Таким образом, удельный вес стеклопластика в среднем в пять-шесть раз меньше, чем у черных и цветных металлов, и в два раза меньше, чем у дуралюмина [1, 2].

Стеклопластики характеризуются высокой коррозионной стойкостью, как диэлектрики совершенно не подвергаются электрохимической коррозии. Существует целый ряд смол, позволяющие получить стеклопластики стойкие к

различным агрессивным средам, в том числе и к воздействию концентрированных кислот и щелочей.

При своем небольшом удельном весе стеклопластик обладает высокими физико-механическими характеристиками. Используя некоторые смолы и определенные виды армирующих материалов, можно получить стеклопластик, по своим прочностным свойствам превосходящий некоторые сплавы цветных металлов и стали. 10-ти метровая стальная труба при температуре 95°C удлиняется на 10 мм, стеклопластиковая – на 16 мм, из сшитого – РЕ-х полиэтилена – на 200 мм [2].

Принципиальным моментом в производстве стеклопластиковой трубы является тип связующего материала. Наибольшее распространение в мире получили два вида связующего элемента: полиэфирное связующее, эпоксидное связующее.

Главное преимущество полиэфирных смол по сравнению с винилэфирными и эпоксидными – их крайняя дешевизна. Отрицательными сторонами являются высокий уровень фильтрации воды, сильная усадка и высокое содержание вредных веществ. Обладают худшими по сравнению с эпоксидными смолами характеристиками в области адгезии и растяжения, в результате чего готовое изделие склонно к образованию микротрещин и формированию слабого вторичного клеевого соединения. Трубы из ПЭФ не могут применяться при высоких температурах (свыше 90° С) и в условиях высокого давления – свыше 32 кг/см².

Стеклопластиковые трубы на эпоксидном связующем способны выдерживать давление до 240 кг/см². Максимальная температура эксплуатации стеклопластиковых труб на эпоксидном связующем достигает 130 С.

Стеклопластиковые трубы на основе эпоксидных смол имеют множество преимуществ. Стекловолокно, пропитанное эпоксидной смолой, не подвержено коррозии и поэтому не требует изоляции (внутренней или внешней), химических ингибиторов, катодной и анодной защиты и защиты от коррозии. Ещё одним преимуществом является увеличение срока службы насосов и другого встроенного в трубопровод оборудования из-за полного отсутствия в потоке частиц ржавчины. Низкая теплопроводность GRE-труб уменьшает потери тепла из системы трубопроводов, вследствие чего во многих случаях исчезает необходимость в изоляции.

Стеклопластики на основе термореактивных полиэфирных и эпоксидных связующих, отверждающихся при (17-25) и (130-220) °С, работоспособны при (60-80) °С и (120-170) °С соответственно, на основе фенольных и фурановых связующих – до (200-250) °С, полиимидных – до (250-400) °С, кремнийорганических – до (300-500) °С [3]. Наиболее существенным недостатком стеклопластиковых труб является их недостаточная стойкость к истиранию. По данным завода – изготовителя таких труб износ за 100 тыс. циклов составляет 0,34 мм при толщине рабочей поверхности 2 мм, в то время как у полиэтилена – соответственно 0,118 мм при толщине 24 мм. При таком уровне износа, в соответствии с заключением Института металлополимерных систем НАН РБ, срок службы у стеклопластиковых труб составит 20 лет, тогда как у полиэтилена - 50 лет. [4].

По своим прочностным характеристикам трубы из этого материала близки к стальным. По стойкости к высоким температурам (в зависимости от модификации наполнителя) они отличаются от термопластов тем, что могут эксплуатироваться при температурах транспортируемого продукта до 70°C для полиэфирных связующих. По остальным свойствам стеклопластиковые трубы уступают трубам из термопластичных материалов. [4]

Сравнительные характеристики материала труб

Свойства материала труб	Полиэфирное связующее (стеклопластик)	ПВХ	Полиэтилен низкого давления (ПЭ)
Температура эксплуатации, °С	Не более 70	Не более 30	Не более 60
Морозостойкость	применение при отрицательных температурах нежелательно, значительно сокращается срок эксплуатации	-10	-40 по некоторым литературным данным до -70. Допускается многократное замораживание, размораживание без изменения свойств
Номинальное рабочее давление, кг/см ² .	4-10*	до 10, в отдельных случаях до 16	до 10, в отдельных случаях до 16
Влагопоглощение, %	0,2-0,8	0,1	0,01
Относительное удлинение, %	3,7-6,0	50-50	300 - 800
Долговечность, лет	15-20	Не более 50	Не менее 50
Способ соединения	Не сваривается, соединение фланцевое с резиновыми прокладками	Плохая свариваемость, используется клей или резиновые прокладки**	все виды сварки
Область применения	В системах канализации, вентиляции, при давлении до 25 кг/см и высоких температурах в химических производствах	Отличаются от труб из ПЭ прочностью, ставят при бурении на воду, в системах водоснабжения и канализации - только как альтернатива ПЭ	Трубопроводы для хозяйственно-питьевого водоснабжения, технологические трубопроводы ТЭЦ, ГРЭС, системы охлаждения бетона, плотин, бальнеотехника (добычка и транспортировка минеральной воды), для подпочвенного обогрева теплиц, для газификации, трубопроводы для химических веществ, к которым стоек полиэтилен, в дренажных системах
Примечания: * данные ЗАО "Композитнефть"; ** долговечность которых ниже ПВХ [4]			

Существенным недостатком стеклопластиковых труб является влагопоглощение (от 0,2 до 0,8%, таблица), что существенно снижает их работоспособность, особенно при эксплуатации в зонах с колебаниями температур в отрицательном диапазоне (замерзание воды в теле материала приводит к накоплению дефектов и разрастанию микротрещин (трещина длиной 1 мм снижает прочность в 100 раз), что снижает время эксплуатации трубопроводов) [4].

Выбор материала труб определяется составом предполагаемого содержимого труб: вода, агрессивная жидкость, абразиво-содержащая жидкость, газ. Следующий по важности параметр – температура среды как внутри трубопроводов, так и снаружи, средние и максимальные эксплуатационные температуры, давление в системе.

Технологические жидкости содового производства, в основном, щелочные, содержат большое количество хлоридов, что при наличии кислорода вызывает усиленную коррозию оборудования, выполненного из углеродистой стали и чугуна. Во избежание коррозии приходится применять, где это возможно, дорогостоящие нержавеющие стали, использование которых опять же ограничено в силу присутствия хлоридов. Учитывая существующую в мире тенденцию к замене металлических материалов в тех условиях, где это возможно, рекомендуется использовать неметаллические материалы, в том числе реактопласты и термопласты. При подборе материалов необходимо учитывать их коррозионную стойкость к химически агрессивным средам, а также рабочие температуры и другие физико-механические свойства как материалов, так и изделий из них.

В отделении рассолоочистки в основном используются трубопроводы из углеродистой стали и чугуна. Рассолопроводы, транспортирующие сырой и очищенный рассол, проложены под землёй, снаружи защищены битумным покрытием. На внутренней поверхности рассолопроводов в ходе эксплуатации отлагаются соли жёсткости, которые защищают металл от коррозии. Стальные трубопроводы разрушаются в основном с наружной стороны: имеет место так называемая почвенная коррозия.

Одно из преимуществ стеклопластиковых труб и труб из термопластов состоит в том, что они не требуют катодной защиты и наружной изоляции.

В случае замены труб из углеродистой стали и чугуна для сырого рассола рекомендуются трубы из стеклопластика на основе эпоксидного, винилэфирного и полиэфирного связующих, против истирания устойчивы базальтопластовые трубы. Для очищенного рассола в связи с тем, что $pH=10,7\div 10,9$ рекомендуются стеклопластиковые трубы на эпоксидном связующем, т. к. в щелочных средах полиэфирные стеклопластики подвергаются гидролизу.

Для рассолопровода сырого рассола рекомендуется использовать трубы из стеклопластика на основе эпоксидного, винилэфирного, полиэфирного связующего, а также базальтопластиковые трубы. Для рассолопровода очищенного рассола в связи с $pH = 10,7\div 10,9$ среды рекомендуется использовать трубы из стеклопластика на эпоксидном связующем. Для коммуникаций известкового молока возможно использовать базальтопластиковые трубы и трубы из композитных стеклопластиков на основе винилэфирного связующего с внутренней износостойкой вставкой или защитой износостойким покрытием. Для транспортирования раствора содосоляного можно использовать трубы из полиэтилена, полипропилена, стеклопластика на основе эпоксидного связующего, стеклопластика на основе винилэфирного связующего. Для коммуникаций шлама очистки рассола и сливных жидкостей применимы трубы из полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида, стеклопластика на основе эпоксидного или винилэфирного связующего. Рекомендуемая арматура: полиэтилен, полипропилен, базальтопласт, для наружных участков следует учитывать

климатические условия, – сталь 09Г2С, ПЭ 100, морозоустойчивость до -70°C , сшитый полиэтилен (So.F.teR.) до -100°C .

В цехе известково-обжигательных печей основной конструкционный материал – углеродистая сталь и чугун. Интенсивная коррозия наблюдается в основном в отделении гашения извести и на оборудовании, соприкасающемся с углекислым газом.

Трубопроводы крепкого и слабого известкового молока, выполненные из углеродистой стали, корродируют умеренно, срок службы 15 – 20 лет.

Для коммуникаций крепкого, слабого известкового молока и дистиллерной суспензии рекомендуется применить трубы и запорную арматуру из базальтопластика.

Жидкостные и газовые коммуникации в отделении абсорбции выполнены из чугунных и стальных труб. Стальные трубопроводы подвергаются значительной коррозии на сварных швах как в газе, так и в жидкости. Чугунные трубопроводы более устойчивы, срок службы их составляет 5 – 10 лет и зависит от качества литья.

Для трубопроводов слабоаммонизированного рассола возможно применение труб из полипропилена, полиэтилена, стеклопластика на основе эпоксидного связующего. Для коммуникаций аммонизированного рассола рекомендуется применять трубы из стеклопластика на основе эпоксидного связующего. Слабую жидкость возможно транспортировать по трубопроводам из полипропилена, стеклопластика на основе эпоксидного или винилэфирного связующего. Для трубопроводов оборотной воды, как прямой, так и обратной, рекомендуются трубы из полипропилена, полиэтилена, стеклопластика на основе полиэфирного связующего, поливинилхлорида. Для коммуникаций сливных жидкостей рекомендуется применение труб из стеклопластика на основе эпоксидного или винилэфирного связующего, в случае транспортирования жидкостей с температурой до 60°C возможно использование полиэтиленовых или полипропиленовых труб. Для трубопроводов газа абсорбции, дистилляции и газа колонн рекомендуются трубы из стеклопластика на основе эпоксидного связующего. Для трубопровода пара с температурой 150°C рекомендуется применить трубы из стеклопластика на основе фуранового связующего. Для воздухопроводов рекомендуются трубы из полиэтилена, поливинилхлорида, полипропилена, стеклопластика на основе полиэфирного связующего. Рекомендуется использовать запорную арматуру из полиэтилена, полипропилена, базальтопласта.

Основными конструкционными материалами в отделении карбонизации являются чугун и нержавеющая сталь. Для жидкостных и газовых коммуникаций применяются сталь, чугун. На жидкостях – аммонизированном рассоле, жидкости предкарбонизации, бикарбонатной суспензии стальные трубопроводы подвергаются большей коррозии, чем чугунные. Особенно быстро выходят из строя фасонина и сварные швы. Срок службы стальных трубопроводов составляет 3 года. Чугунных – до 10 лет. У газовых коммуникаций более длительные сроки службы, чугунные коллекторы отходящих газов колонны служат 20 – 30 лет; стальные входящих газов – 15 – 20 лет, выходящих – около 5 лет.

Для трубопроводов аммонизированного рассола рекомендуется использовать трубы из полипропилена, полиэтилена, поливинилхлорида, стеклопластика на основе эпоксидного связующего. Для транспортирования предкарбонизованной жидкости на входе в колонну возможно применение труб из полипропилена, полиэтилена, стеклопластика на основе эпоксидного связующего. Суспензию натрия двууглекислого из колонны (на участке фильтрации) рекомендуется транспортировать по трубопроводам из полиэтилена ПВД, полипропилена, стеклопластика на основе эпоксидного или винил-эфирного свя-

зующего. Для трубопроводов сливных жидкостей возможно использование труб из полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида, стеклопластик на основе эпоксидного связующего. Для трубопроводов отработанного воздуха рекомендуется применять трубы из полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида, стеклопластика на основе полиэфирного связующего. Для коммуникаций оборотной воды следует также использовать трубы из полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида, стеклопластика на основе полиэфирного связующего. Для трубопроводов транспортировки газа из колонн рекомендуется применение труб из стеклопластика на основе эпоксидного связующего. Для трубопроводов газа известковых печей рекомендуется использовать трубы из стеклопластика на основе полиэфирного связующего. Трубы из стеклопластика на основе фуранового связующего пригодны для транспортировки перегретого пара. Запорная арматура – полиэтилен, полипропилен, базальтопласт.

Основными конструкционными материалами на станции дистилляции являются чугун, углеродистая сталь и титан.

Коррозионная агрессивность жидкостей и газов станции дистилляции по сравнению с остальными участками содового производства наиболее высока. У стальных и чугунных коммуникаций срок службы на разных участках различный. Стальные газовые коллекторы на газе дистилляции служат до 3-х лет, коррозия язвенная, чугунный – 15 лет. Внутри коллекторы зарастают отложениями солей, попадающими в них с брызгами из конденсатора дистилляции (КДС) и холодильника газа дистилляции (ХГДС). Трубопроводы фильтровой жидкости чугунные, срок службы 8–10 лет. Стальной трубопровод на холодной фильтровой жидкости служит до 2-х лет. Стальные трубопроводы для дистиллерной жидкости обрастают кальциевыми солями, износу подвергаются по нижней образующей. Срок службы до 3-х лет. Стальные трубы для слабой жидкости, содержащей соду, подвергаются эррозионному износу, срок службы их около года. Чугунные служат 10 лет. На аммиачной воде трубопроводы из углеродистой стали подвергаются интенсивной коррозии и выходят из строя через 3–4 года. Чугунные трубопроводы более устойчивы, срок службы их примерно 10 лет. Высокой стойкостью в аммиачной воде обладает нержавеющая сталь, из которой изготовлены трубопроводы аммиачной воды на Крымском содовом заводе.

Для транспортирования фильтровой жидкости при температуре от 30 °С до 78 °С рН=8,5 применимы трубы из стеклопластика на основе эпоксидного или винилэфирного связующего, для трубопроводов слабой жидкости возможно применение труб из стеклопластика на основе эпоксидного связующего, для коммуникаций сливных жидкостей рекомендуются трубы из стеклопластика на основе эпоксидного связующего. Во всех перечисленных средах при температуре до 60° С возможно применение полиэтиленовых и полипропиленовых труб. Для трубопроводов оборотной и охлажденной воды рекомендуется использовать трубы из полиэтилена, полипропилена, стеклопластика на основе полиэфирного связующего. Для коммуникаций жидкости КДС рекомендуются трубы из стеклопластика на основе эпоксидного связующего. Для трубопроводов, транспортирующих жидкость теплообменника дистилляции (ТДС) также рекомендуется использовать стеклопластиковые трубы на основе эпоксидного связующего. Газовые коммуникации газов дистиллера слабой жидкости (ДСЖ), ТДС, дистиллера (ДС), смесителя (СМ) рекомендуется заполнить, используя трубы из стеклопластика, на основе эпоксидного связующего. Для трубопроводов конденсата (грязного) жидкости после ДСЖ и пара перегретого насыщенного предлагается использовать трубы из стеклопластика на основе фуранового связующего. Для трубопровода воздуха, учитывая климатические условия – 47 абс. min, рекомендуется использовать трубы из стали 09Г2С или атактического полиэтилена. Арматура – полиэтилен, полипропи-

лен, базальтопласт, для наружных участков сталь 09Г2С, ПЭ 100, морозоустойчивость до -70°C , сшитый полиэтилен (So.F.teR.) до -100°C .

Основные конструкционные материалы коммуникаций на станции фильтрации – сталь и чугун. Углеродистая сталь корродирует довольно интенсивно с язвенным характером. Срок службы стального коллектора составляет 2–3 года. Чугун обладает более высокой коррозионной стойкостью, но при определённых условиях также поддаётся коррозии. Срок службы чугунного коллектора фильтровой жидкости 8–10 лет. Трубопроводы вакуумно-воздушных линий, изготовленные из углеродистой стали, подвергаются язвенной коррозии, обусловленной попаданием в воздух фильтров брызг фильтровой жидкости, содержащей хлористый аммоний. Срок службы стальных труб 2 года, чугунных – более 10 лет.

Для коммуникаций фильтровой жидкости при $\text{pH}=8\div 9$ и температуре 30°C рекомендуется использовать трубы из полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида, стеклопластика на основе винилэфирного или полиэфирного связующего. Коммуникации для воздуха фильтров рекомендуется выполнить из стеклопластиковых труб на основе эпоксидного или винилэфирного связующего. Арматура – полиэтилен, полипропилен, базальтопластик.

В НИОХИМе занимались разработкой колонного оборудования из стеклопластика, в качестве альтернативы оборудованию из металла. В РТМ, разработанном сотрудником лаборатории коррозии И.Н. Гладким на трубы из неметаллических материалов для предприятий содовой промышленности, рекомендовано применение стеклопластиков на основе полиэфирного связующего. Сотрудниками лаборатории коррозии под руководством Н.М. Давыденко проводились исследования по конструированию аппаратуры из пластических масс и композитных материалов. Велись работы над проектированием абсорбционной секции карбоколони в полимерном исполнении, контактного элемента для углекислого газа модернизированной колони из полипропилена. В качестве конструкционных материалов в колонне предполагалось использовать стеклопластик, винипласт и полипропилен. Корпус колони планировалось выполнить из бипластмасс – винипласта и стеклопластика, а тарелки из полипропилена.

При выборе химического оборудования из стеклопластика необходимо учитывать его целевое назначение.

Литература

1. Всё о стеклопластике [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.ugfm.ru/Page239.html>.
2. Всё о стеклопластике [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://yachtingstar.at.ua/publ/1-1-0-54>.
3. Н.С. Зефирова. Стеклопластики. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.ximicat.com/info.php?id=5075>.
4. Полиэтилен или стеклопластик? [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.sts-sib.ru/o-kompanii/2011-06-24-17-45-56/30/235>.