

УДК 620.193.41

**ОСОБЕННОСТИ ЗАЩИТЫ ОБОРУДОВАНИЯ ОТ СОЛЯНОКИСЛЫХ
СИСТЕМ ЛАМИНАТНЫМ ПОКРЫТИЕМ**

**PROTECTION OF LAMINATES FROM EXPOSURE TO
HYDROCHLORIC ACID**

А.М. Иванов, главный химик, Н.А. Селедцова, главный технолог

ООО «Ремохлор»

Аннотация: Освоение зон Крайнего Севера и Сибири потребовало новых решений по защите объектов, использующих соляную кислоту.

Традиционные методы защиты, как гуммирование и футерование, столкнулись с проблемой низкой морозостойкости защитных материалов, таких как гуммировочная резина, замазка для футеровки и клеи для крепления покрытий к защищаемой поверхности.

Появление ненасыщенных полиэфирных и эпоксидных смол облегчило решение указанной проблемы. Использование ламинатов на основе этих смол помогло решить проблему защиты оборудования от солянокислых сред в зонах с холодным климатом.

Однако, в процессе эксплуатации оборудования под соляную кислоту и ее технологических смесей, появилась проблема растрескивания защитного покрытия при разбавлении концентрированной соляной кислоты до необходимых рабочих концентраций непосредственно в емкостях хранения или промышленного использования (реакторы, ванны или установки травления). Возникающее при этом разогрев-охлаждение поверхности покрытия от температур минус 30°C до плюс 60°C и приводит к этому растрескиванию.

Нами были проведены сравнительные исследования по определению условий эксплуатации покрытий из ламинатов. Сравнивались ламинаты из ненасыщенных винилэфирных смол, традиционные покрытия и эпоксидный ламинат «Ремохлор». У ламината «Ремохлор», в данных условиях испытаний, растрескивание не наблюдалось.

Ламинаты «Ремохлор», разработанные специально для замены большинства эбонитовых покрытий, обладают по сравнению с ламинатами из ненасыщенных винилэфирных смол большей химстойкостью и лучшей морозостойкостью, а также безопасностью при проведении защитных работ.

Определены и подтверждены параметры использования ламинатных покрытий в травильно-промывочных растворах солянокислых систем для нефтяной и газовой промышленности. Рекомендуется применять ламинатные покрытия из ненасыщенных винилэфирных смол в интервале температур от минус 30°C до плюс 60°C, с техобслуживанием не реже чем раз в два года. Ламинатные

покрытия «Ремохлор» применяются от минус 45°С до плюс 80°С, с техобслуживанием раз в пять лет.

Ключевые слова и сочетания: Химическая стойкость, коррозия, ламинаты, защитные покрытия, соляная кислота, растрескивание, термоциклирование, промывочные растворы.

Традиционные методы защиты стального оборудования от воздействия соляной кислоты (кислотников) различной концентрации и температур. [1,2,3,4,5,6,7,8,9]

1. Футерование защищаемой поверхности кислотоупорной керамикой и графитовыми материалами. В качестве подслоя под футеровку используются гуммировочные покрытия, термопласты и ламинаты на основе термореактивных смол. В качестве замазок для крепления футеровки в основном используется силикатная замазка, замазки на основе фенольных и фурановых смол, а также замазки на основе эпоксидных составов.

2. Гуммирование защищаемой поверхности сырыми резиновыми смесями с последующей их вулканизацией [1,2,3,4,7,8,9]. В качестве защитных материалов используются мягкие резиновые смеси, полуэбонит и эбонит. Для крепления этих материалов на защищаемой поверхности используются полимерные клеи, холодного и горячего отверждения.

3. Использование ламинатных покрытий из ненасыщенных полиэфирных и эпоксидных смол, армированных стекло-, базальто- и углетканями [3,5,6,10,11,12,13,14].

В настоящий момент самым надежным способом защиты оборудования от солянокислотных систем является футерование кислотоупорной керамикой и графитовыми материалами на различных замазках.

Следует учитывать, что температура для подслоя не должна превышать максимальной температуры применения ламината в соляной кислоте (смотри таблицу №1). Это ограничение возникает из-за пористости кислотоупорной керамики, приводящей к появлению агрессивной солянокислой среды на поверхности подслоя, что приводит к его разрушению при длительной

эксплуатации объекта защиты. В качестве традиционно подслоя применяются полиизобутилен ПСГ и сырые резиновые смеси с последующей вулканизацией. Как пример, для проведения дальнейших сравнительных испытаний, нами взято покрытие из эбонита ГХ-51-1626 и ламинат на основе ненасыщенной смолы ПН-10.

Самостоятельные ламинатные покрытия из ненасыщенных винилэфирных смол обладают высокой химической стойкостью, герметичностью, однако они ограничены при применении в соляной кислоте высоких концентраций, температурой 60⁰С. Для эпоксидных составов «Ремохлор» холодного отверждения температурой 80⁰С, а горячего отверждения до 100-120⁰С. Минимальная температура применения ламинатов ограничивается только параметром морозостойкости самого ламината [15,16,17].

Следует учитывать, что солянокислые системы, применяемые в промышленности, делятся на реактивную соляную кислоту, получаемую непосредственно из водорода и хлора, абгазную соляную кислоту с неорганических производств, содержащую примеси серной кислоты, плавиковой и различных хлоридов и абгазную кислоту, содержащую органические примеси углеводородов и хлорорганики.

Самую большую проблему создает абгазная соляная кислота, содержащая углеводороды и хлорированные углеводороды в качестве примесей, которые выделяются в отдельную фазу в процессе хранения соляной кислоты, что приводит к разрушению гуммировки и полиэфирных ламинатов. Ламинаты «Ремохлор-Т» к воздействию органическими примесями устойчивы.

Рассмотрим частный случай защиты оборудования, от солянокислых систем, использующихся в нефтяной и газовой промышленности. Для промывки скважин используется соляная кислота, как синтетическая, так и соляная кислота с различными добавками (плавиковая и азотная кислоты, ПАВ и этиленгликоль и диэтиленгликоль, исключаящие замерзание кислоты и образование гидратов соляной кислоты при низких температурах).

В этой статье рассмотрен ряд явлений, возникающих в защитных покрытиях из ламинатов, при длительном воздействии солянокислых сред, в реальных условиях. Была выделена следующая проблема - повреждение защитных покрытий при разбавлении соляной кислоты до рабочей концентрации непосредственно в

емкостях хранения. Указанное явление касается как гуммировочных, так и ламинатных защитных покрытий. После обращений в наш адрес фирм, производителей защитных работ, мы провели контрольные испытания химической стойкости самих материалов и ламинатных покрытий в интервалах рабочих температур.

Были взяты для испытаний - Эбонит ГХ 51-1626, как наиболее химически стойкий к соляной кислоте, ламинат из ненасыщенной полиэфирной смолы ПН-10, как наиболее распространенный в СССР, и ламинаты на новых ненасыщенных винилэфирных смолах HETRON-922, Derakane-411 и ламинаты на основе эпоксидных компаундов «Ремохлор -Т», разработанных специально для защиты от воздействия водных растворов неорганических кислот, щелочей, растворов солей, обладающих неокисляющим воздействием.

Данные показывают, что минимальная температура применения гуммировочных материалов, с подслоем даже из мягкой резины, не превышают минус 20⁰С. С учетом того, что на территории России температура опускается ниже минус 20-25⁰С, в дальнейшем гуммировочные покрытия не будут рассматриваться.

Далее будут рассматриваться только покрытия на основе ламинатов ненасыщенных винилэфирных смол HETRON-922, Derakane-411 и ламинаты на основе эпоксидных компаундов «Ремохлор» [6,16,17].

В таблице №1 приведены основные физико-механические свойства традиционных и ламинатных стеклопластиков, получаемых контактным формованием.

Таблица №1

Основные физико-механические показатели ламинатов холодного отверждения

Наименование показателя	Эбонит ГХ 51-1626	Ремохлор-Т	ПН-10	Hetron-922	Derakane411
Плотность, г\см ³	1,3	1,1-2,6	1,2-1,8	1,1-2	1,1-2
Предел прочности при растяжении, МПа	45-50	50-200	50-110	45-120	50-140
При изгибе, МПа	50	70-300	70-120	120-250	120-200
Ударная вязкость, кДж\м ²	10	30-120	49-50	12-80	10-90
Адгезионная прочность при сдвиге*					
Соединения 09Г2С- 09Г2С, Мпа	5	16-27	8	8-10	8-10

Эбонит 51-1626 - сталь 09Г2С	5	8-14	7	7	5
Стеклопластик -стеклопластик полиэфирный	Не применим	16	9	11	9
Бетон-бетон	2	Выше прочности бетона	4	4	4
Эбонит ГХ 51-1626 - эбонит ГХ 51-1626	5	8-14	7	7	5
Максимальная температура применения в среде, °С					
Соляная к-та синтетическая	60	90	50	50	50-60
Соляная кислая абгазная	20-30	90	40	40	40
Серная к-та до 60%	70	80-90			
Серная к-та до 95%	разрушается	30**	разруша ется	разрушается	разрушается
Фосфорная к-та, любая	70	100	40	70	70
Плавиковая к-та ***	20-40	70	20-40	20-40	20-40

Примечание:

* - исследовалось адгезионное соединение материалов с использованием в качестве адгезивов материалы приведенные в таблице

** - С дополнительным двух мм покрытием «Унитек», армированным тканью хлорин. Применять ткань хлорин для армирования полиэфирных смол не рекомендуется, из-за потери ею структуры при контакте с полиэфирными смолами.

*** в зависимости от концентрации.

В процессе эксплуатации на реальных промышленных объектах наблюдается локальное растрескивание ламинатных покрытий, возникающее в том случае, когда концентрированную соляную кислоту разбавляют до рабочих концентраций (обычно до 20%) - при этом возможен разогрев до 60-80°C.

Для выяснения причин данного эффекта были нами проведены исследования на модельных образцах. Испытание на химическую стойкость ламинатов и термоциклирование от минус 30°C до плюс 60°C.

Контрольные испытания на химическую стойкость модельных образцов

Толщина образцов - 6 мм

Образец Эбонита ГХ- 51-1626 изготовлен открытой вулканизацией при +100 °С, при времени вулканизации 6 часов при давлении 0.01Мпа

Образцы из полиэфирных смол ПН-10 и HETRON -922 и Derakane-1411, а также Ремохлор-Т изготавливались из компаундов холодного отверждения, при комнатной температуре в течение 14 суток при давлении 0.01МПа

Температура испытания 60°С. Экспозиция в растворе в 20% соляной кислоте -180 суток.

Таблица №2

Исходный предел прочности при изгибе стекло- углепластиков ламинатов

Стеклопластики на основе	Предел прочности при изгибе., МПа	Углепластики на смолах	Предел прочности при изгибе., МПа
Ремохлор-Т	130	Ремохлор-Т»	110
ПН-10	120	ПН-10	90
Hetron-922	110	Hetron-922	90
Derakane-411	110	Derakane-411	90

Для сравнения предел прочности Эбонита ГХ-51-1626 при изгибе– 45Мпа.

В таблицах №3, №4, №5 и №6 приведены результаты испытаний химической стойкости ламинатов в солянокислотных средах, используемых в нефтяной и газовой промышленности

Таблица №3

Изменение массы образца в % к исходной в среде для стеклопластиков

Материал\среда	Эбонит ГХ- 51-1626	Ремохлор-Т*	ПН-10*	Hetron-922	Derakane-411
20% HCL	22	5	9	7	7
20% HCL +этиленгликоль	17	4	12	9	8

Таблица №4

Изменение массы образца в % к исходной в среде для углепластиков

Материал\среда	Эбонит ГХ-51-1626	Ремохлор-Т**	ПН-10*	Hetron-922	Derakane-411
20% HCL	22	2	5	4	4
20% HCL этиленгликоль	19	1	13	7	5
20% HCL+HF+HNO ₃	27	4	19	10	11

20% HCL, HF+HNO ₃ +Этиленгликоль	22	3	26	13	15
---	----	---	----	----	----

Таблица №5

Сохранение пределов прочности при изгибе при воздействии среды в процентах исходного значения для стеклопластиков

Материал\среда	Эбонит ГХ-51- 1626	Ремохлор- Т*	ПН- 10*	Нетрон 922*	Derakan411*
20% HCL	49	96	77	81	81
20% HCL, +Этиленгликоль	52	102	65	85	87

Таблица №6

Сохранение пределов прочности при изгибе при воздействии среды в процентах исходного значения для углепластиков

Материал\среда	Эбонит ГХ- 51- 626	Ремохлор- Т**	ПН-10**	Нетрон 922**	Derakan 411**
20% HCL+HF+HNO ₃	40	96	71	77	76
20% HCL, HF+HNO ₃ +Этиленгликоль	35	93	37	69	71

Примечание:

*Испытывались стеклопластики с дисперсным наполнителем маршалитом

** Испытывались углепластики с дисперсным наполнителем графитом

В процессе эксплуатации оборудования, защищенного ламинатными покрытиями, наблюдается микрорастрескивание. Для выяснения его причин нами проведены испытания на термоциклирование модельных покрытий.

Для испытания на термоциклирование от минус 30⁰С до плюс 60⁰С были использованы образцы покрытий на стальных пластинах 09Г2СХ размерами 150x50x3 мм, покрытых с двух сторон 4 мм слоями из стеклопластиков.

Испытания заключались в следующем:

на 24 часа образцы погружались в 20% соляную кислоту при температуре - 30⁰С, затем образцы вынимались и погружались в соляную кислоту с температурой

плюс 60⁰С на 4 часа. После 4 часовой выдержки образцы извлекались, промывались и осматривались на наличие микротрещин оптическим и индикаторным способом. Испытания продолжались до появления микротрещин.

Таблица №7
Результаты испытания на термоциклирование.

Вид материала	Ремохлор-Т	Hetron-922	Derakan 411
Количество циклов до растрескивания	20*	12**	12**
Ориентировочное время эксплуатации. лет	Более 5 лет	3	3

Примечание: В среднем 4 раза в год в промышленных условиях осуществлялась операция разбавления кислоты.

* растрескивания не наблюдается, гарантийный срок эксплуатации с покрытием из ламината «Ремохлор-Т»

**выявлен рекомендуемый интервал обследования покрытий и проведение мелкого или среднего ремонта для покрытий из ламинатов на основе стеклопластиков «Hetron-922» и «Derakan411»

Выявленный эффект, по растрескиванию поверхности ламинатного покрытия, характерен также для стеклопластиковых емкостей под соляную кислоту, однако указанные явления, не являются такими опасными, из-за того, что толщина стенки стеклопластиковой емкости намного превышает толщину ламинатного покрытия.

В процессе эксплуатации защищенного ламинатами (это касается и гуммировочных покрытий) оборудования под соляную кислоту выявлено, что при техническом обслуживании, из-за падения инструмента на днище емкости, или при чистке днища емкости от загрязнений, существует опасность повреждения защитного покрытия. Для исключения этого явления рекомендуется дополнительная защита днища емкости или дополнительного футерования днища емкости кислотоупорной керамикой и наложения листовой резины при ремонте [6].

Рассмотрим технологические аспекты проведения защитных работ:

Подготовка поверхности объекта под защиту у всех способов одинаковая – одробеструивание и обезжиривание органическими растворителями.

- футерование – это резкое увеличение массы защищаемого оборудования, усложнение фундамента и при нанесении подслоя используются органические растворители в качестве компонента клея. Требуется специализированный участок для раскроя и дублирования сырых резиновых смесей. Работы взрывопожароопасны и требуется хорошая вентиляция и освещение объекта во взрывобезопасном исполнении.

- гуммирование - нужен специализированный участок для подготовки резиновых смесей для защиты, и наличие органических растворителей.

- полиэфирные ламинаты - не требует специализированного участка для организации защитных работ, но наличие в составе стирола резко ухудшает условия производства работ.

Для всех трех способов защиты работы взрывопожароопасны и требуется мощная вентиляция и освещение объекта во взрывобезопасном исполнении. Рабочему персоналу необходимо работать в средствах защиты и специальной искробезопасной одежде и безискровым инструментом.

- ламинаты «Ремохлор» не содержат органических растворителей и требования к проведению защитных работ такие же, как для обычных строительных работ.

Выводы:

1. Рассмотрены вопросы защиты оборудования от солянокислых систем ламинатными покрытиями. Все испытанные ламинаты показали хорошую химическую стойкость к различным составам соляной кислоты, что хорошо подтверждается в реальных условиях. Работы по защите оборудования ламинатными покрытиями можно проводить непосредственно на монтажной площадке, это существенно облегчает защиту емкостей большого размера.

2. Ламинатные покрытия на основе ненасыщенных винилэфирных смол могут быть использованы от температур минус 30⁰С до плюс 60⁰С. Покрытия из ламинатов «Ремохлор» от минус 40⁰С (специальные марки ламинатов «Ремохлор» от минус 50⁰С) до плюс 80-90⁰С.

3. Однако следует учитывать, что ламинаты ненасыщенных винилэфирных смол при производстве работ по защите выделяют токсичный и

взрывопожароопасный стирол. Поэтому требуются специальные условия при производстве работ и защитные ИСЗ для производственного персонала, а также безискрового инструмента.

4. Эпоксидные ламинаты «Ремохлор» не требуют при производстве работ специальных условий. Защиту оборудования ламинатами «Ремохлор» можно проводить рядом с работающим оборудованием.

5. Ламинатами «Ремохлор» рекомендуется проводить капитальный ремонт гуммированных покрытий без снятия слоя гуммировки, а также стеклопластиковых емкостей нанесением дополнительного слоя ламината поверх старого покрытия. Подготовка поверхности к ремонту: нейтрализация поверхности старого покрытия и удаление разрушенного слоя, промывка и просушка старого защитного покрытия и, если необходимо, его зашпателька [6].

6. Рекомендуется проводить обследование оборудования под соляную кислоту, защищенного ламинатами из ненасыщенных винилэфирных смол, не позднее трех лет эксплуатации, а ламинатами «Ремохлор» не позднее пяти лет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Защита строительных конструкций и сооружений от коррозии СНиП 3.04.03-85 ГОССТРОЙ СССР, Москва, 1989г.
2. А.М. Орлова. Защита строительных конструкций и технологического оборудования от коррозии. Справочник строителя под редакцией, Стройиздат, 1981г.
3. М.Н.Фокин, Ю.В.Емельянов. Защитные покрытия в химической промышленности, Москва, Химия, 1981г.
4. РД 24.023.52-90 Изделия химического машиностроения. Гуммирование. Типовой технологический процесс.
5. С сайта СКБ «Мысль» <http://www.sdo-mysl.ru>
6. С сайта ООО «Ремохлор» <http://www.remochlor.ru> Разделы: • Материалы • Импортзамещение • Технология • Техническая документация • Доклады. Рекомендации по применению. Иллюстрации.
7. Рекомендации по проектированию футерованных аппаратов и сооружений, Отделение НИИТЭХИМа, Черкассы, 1980г.
8. Гуммирование химического оборудования, Москва, Химия, 1977г.
9. РД 24.023.52-90 Изделия химического машиностроения. Гуммирование. Типовой технологический процесс.
10. Пластики конструкционного назначения. Под редакцией Е.Б. Тростянской, Москва, Химия, 1974г.
11. Ф.А. Швейцер. Коррозия пластмасс и резин, Издательство НОТ.С-Петербург, 2010г.
12. Углеродные волокна и углекомполиты. Под редакцией Фитцер, Москва, Мир, 1988г.
13. С сайта ООО «Интехпром» футеровка композиционными материалами <http://www.intexprom.ru/uslugi/himzashhita/kompozitnaja-futerovka/>
14. РосМастерСтрой – строительные материалы <http://www.favoright.ru/catalog/ogneupory1/arzamit/>
15. Защита строительных конструкций от коррозии, Актуализированная редакция СНиП2.03.11-85 (С изменениями № 1,2).
16. Смолы Hетron 922 [https://www.primaryplastics.com/docs Hетron 922](https://www.primaryplastics.com/docs/Hetron%20922)
17. Смолы Derakane <https://composite.ru/materialy/e/>