

ШИНГАРКИНА ОЛЬГА ВИКТОРОВНА

**ПОВЫШЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ
КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ РЕМОНТА СТЕКЛОЭМАЛЕВЫХ
ПОКРЫТИЙ НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ АППАРАТУРЫ**

Специальность 05.02.13 – Машины, агрегаты и процессы
(Машиностроение в нефтеперерабатывающей промышленности)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена на кафедре «Машины и аппараты химических производств»
Уфимского государственного нефтяного технического университета (УГНТУ)

Научный руководитель:	доктор технических наук, профессор Кузеев И. Р.
Научный консультант:	кандидат технических наук, доцент Кравцов В. В.
Официальные оппоненты:	доктор технических наук, доцент Бакиев Т. А. кандидат технических наук Халимов А. А.
Ведущая организация:	Башкирский научно-исследовательский институт нефтяного машиностроения (БашНИИнефтемаш), г. Уфа

Защита состоится 7 декабря 2001 года в 10.30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.289.05 в Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу: 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УГНТУ.

Автореферат разослан 6 ноября 2001 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор технических наук, профессор

И. Г. Ибрагимов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Современное развитие целого ряда отраслей промышленности, таких как химическая, нефтехимическая, нефтеперерабатывающая, фармацевтическая, пищевая и др., функционирование и модернизация устаревших, появление новых технологических процессов, протекающих в весьма жестких условиях, предъявляют к используемому оборудованию и конструкционным материалам высокие требования. Важнейшей задачей при назначении типов оборудования является повышение сроков службы и межремонтных циклов, обеспечивающих синхронную работу и профилактическое обслуживание всех элементов технологических систем.

Одним из направлений при создании долговечных и надежных элементов технологических систем является применение оборудования со стеклоэмалевыми защитными покрытиями. При этом достигается стойкость к воздействию химически активных сред, в том числе и при повышенных температурах, к эрозионному износу, неподверженность воздействию микроорганизмов. В качестве защитных покрытий при изготовлении упомянутого оборудования применяют различные по своим параметрам стекловидные: стеклоэмалевые, стеклокристаллические, стеклокерамические (в дальнейшем *стеклоэмалевые*) покрытия. Наряду с комплексом ценных свойств эти покрытия обладают недостатками, к числу которых относят недостаточно высокую устойчивость к действию механических ударных нагрузок, резких колебаний температур и др. Даже небольшие по размерам повреждения в покрытиях иногда могут привести к выходу из строя дорогостоящих изделий.

Таким образом, существует проблема ремонта дефектов в стеклоэмалевых покрытиях. Отдельные способы устранения повреждений приводятся в инструкциях заводов - изготовителей, однако они не учитывают многообразия действующих факторов в условиях эксплуатации. Ведущим научно - исследовательским институтом в этой области – НИИЭмальхиммаш (г. Полтава) -

разработан и утвержден отраслевой стандарт ОСТ 26-01-166-84 «Покрытия стеклоэмалевые и стеклокристаллические. Методы исправления» - М.: Минхиммаш, 1984. –91 с. В этом документе обобщены результаты многолетних фундаментальных исследований и производственных испытаний. Однако и здесь не находят освещения многие вопросы, возникающие при выборе методов ремонта покрытий.

Реэмалирование – как наиболее эффективный способ реставрации покрытий, в подавляющем большинстве случаев не может быть использован потребителем в силу специфики технологии. Обычно на предприятиях используют метод перекрытия дефектных участков слоями неметаллических химически стойких композиций (ХСК) – замазок, герметиков, шпатлевок. Методы исправления повреждений с помощью ХСК не обеспечивают срок межремонтного пробега свыше 3 месяцев (зачастую 1...2 месяца и менее) по причине преждевременного отслоения от основы отвержденной ХСК.

К числу факторов, традиционно учитываемых при назначении материалов, относятся параметры рабочих сред (химический состав, pH , температура). В то же время известно, что многие стеклоэмалированные аппараты работают при действии перепадов температур, эрозионного воздействия среды. Различие свойств адгезива (полимера) и субстрата (стали, чугуна) приводит к появлению по разным причинам отрывающих напряжений и преждевременному отслоению нанесенных покрытий.

Повышение технического уровня ремонтов защитных покрытий позволит увеличить сроки эксплуатации и эффективность использования оборудования, что имеет в условиях рыночной экономики первостепенное значение.

Цель диссертационной работы: исследование и совершенствование методов ремонта повреждений в стеклоэмалевых покрытиях заводского оборудования с учетом воздействия различных физико-химических и эксплуатационных факторов.

Для реализации поставленной цели решались следующие задачи:

1. Оценка величины напряжений, влияющих на снижение начальной адгезионной прочности химически стойких композиций, используемых при ремонтах повреждений стеклоэмалевых покрытий оборудования, с учетом физико-химических и эксплуатационных факторов.
2. Проведение исследований сорбционно - диффузионных свойств, химической стойкости материалов, кинетики изменения адгезионной прочности покрытий при действии производственных сред.
3. Исследование долговечности материалов защитных покрытий в условиях гидроабразивного износа.
4. Разработка и апробация рецептур ХСК и способов ремонта с целью повышения длительности межремонтного цикла при эксплуатации стеклоэмалированного оборудования.

Научная новизна

- Предложен метод оценки защитных свойств покрытий расчетами кинетики старения материала исходя из условий сохранности адгезионной прочности на границе раздела фаз «субстрат – адгезив». Обосновано положение, в соответствии с которым остаточная адгезионная прочность по истечении заданной продолжительности межремонтного цикла должна превышать сумму отрывающих (антиадгезионных) напряжений, возникающих под влиянием случайных (не учитываемых при расчетах и проектировании) факторов.
- Получены новые данные по химической стойкости полимерных композиций и кинетике адгезионной прочности различных покрытий к стальной подложке, позволившие оценить их долговечность (до момента отслаивания их от подложки) из условий старения материалов покрытий при контакте с рабочими средами. Разработана рецептура фенолоэпоксидной композиции ФЭН (Рецептура приведена на с. 13 автореферата). Подбор компонентов выполнен из условия максимального снижения напряжений в адгезионном слое под действием эксплуатационных факторов (перепадов температур, сорбции жидкой среды).

- Научно обоснованы и предложены методы ремонта стеклоэмалированного оборудования с учетом особенностей свойств рабочих сред, в том числе варианты с использованием накладных элементов и ввертных устройств, покрытий пластмассами и эластомерами, с применением предварительно напряженного армирования химически стойких композиций, постоянных магнитов в качестве крепежных элементов. Новизна технических решений закреплена патентами РФ № 2157306 и № 2167221.

Практическая ценность

- Расширение банка рецептов ХСК позволяет использовать их для ремонта дефектов на наиболее напряженных участках поверхности, в частности, на радиусных переходах и закруглениях, получая при этом более высокую сохранность начальной адгезионной прочности.
- Использование предварительно-напряженного армирования и магнитных «зацепов» при нанесении ХСК дает возможность существенно (в несколько раз) повысить длительность защитного действия отвержденных ХСК.
- Полученные данные по гидроабразивной стойкости материалов и ХСК позволяют определить круг материалов для использования их при ремонтах покрытий перемешивающих устройств и корпусных деталей, контактирующих с жидкостными потоками.
- Разработанные в диссертации способы ремонта использованы на ОАО «Уфавита» и ОАО «Дубитель». Эффективность разработок подтверждена актами внедрения. На ОАО «Уфавита» экономический эффект составил 70...90 руб. на 1 см² защищаемой поверхности, на ОАО «Дубитель» продолжительность межремонтного цикла реакторов после ремонта якорных мешалок гуммировочными материалами составила 18...20 мес против 1,5...2 мес при ремонтах традиционным методом с использованием замазок «Арзамит».

Апробация работы. Основное содержание работы докладывалось и обсуждалось на 49...52 научно-технических конференциях аспирантов и молодых ученых УГНТУ (Уфа, 1998...2001), на Международной научно-технической конференции “Проблемы нефтегазового комплекса России”(Уфа,

1998), на V Международной конференции «Методы кибернетики химико-технологических процессов» (Уфа, 1999), на межрегиональной научно – методической конференции «Проблемы нефтегазовой отрасли» (Уфа, 2000), на Втором Международном симпозиуме «Наука и технология углеводородных дисперсных систем» (Уфа, 2000), на III Конгрессе нефтегазопромышленников России (Уфа, 2001).

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 13 печатных работ, в том числе 2 патента на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованной литературы из 112 наименований, содержит 130 страниц машинописного текста, 29 рисунков, 21 таблицу.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность рассматриваемой проблемы, сформулированы цель и задачи исследования.

В первой главе выполнено аналитическое исследование литературных источников по тематике, связанной с восстановлением работоспособности поврежденных стеклоэмалевых покрытий технологического оборудования. Приведены характеристики стекловидных покрытий, принципы получения покрытий, факторы, определяющие сорбционно-диффузионные свойства и химическую стойкость. Рассматриваются виды и причины механических напряжений в покрытиях. Приведены способы ремонта повреждений, в том числе предусмотренные ОСТ 26-01-166-84 «Покрытия стеклоэмалевые и стеклокристаллические. Методы исправления». Наиболее распространенным и технологичным является ремонт путем нанесения на поврежденный участок специальных покрытий химически стойкими композициями. Однако на практике срок их защитного действия обычно не превышает 3 месяцев, а зачастую составляет менее 1 месяца.

Выполнен аналитический обзор исследований по проблемам, связанным с оценкой влияния различных факторов на адгезионную прочность полимерных покрытий к металлическому субстрату.

Во второй главе обсуждаются результаты аналитического исследования влияния различных факторов на адгезионную прочность материалов композиций в системах «металл – стекло - полимер».

В общем случае износ материалов, используемых для изготовления или ремонта защитных покрытий, происходит под действием рабочей среды и сопутствующих эксплуатационных факторов, которые могут быть постоянными (температура, перепады температур, наличие в жидкости твердых частиц, скорость движения жидкости на границе раздела фаз, конфигурация поверхности) и случайными (отклонения от технологического регламента при нанесении покрытий, нарушение правил эксплуатации отремонтированного оборудования).

Рассмотрены оценочные модели долговечности полимерных покрытий с учетом действия названных факторов.

Для идеализированного случая оценка долговечности при старении может быть оценена по потере адгезионной прочности с использованием модели, предложенной М. Н. Бокшицким:

$$\tau_{кр.} = - \frac{\ln \psi_{кр.}}{A_i}, \quad (1)$$

где $\psi_{кр.}$ - минимально допустимое значение функции сплошности

$$\psi_{кр.} = \frac{\sigma_A^{кр.}}{\sigma_A^0};$$

σ_A^0 - начальное значение адгезионной прочности покрытия, МПа;

$\sigma_A^{кр.}$ - допускаемое значение адгезионной прочности покрытия, МПа;

A_i – параметр долговечности, зависящий от температуры и имеющий для одного и того же материала при конкретной температуре постоянное значение.

Обосновано положение, в соответствии с которым остаточная адгезионная прочность $\sigma_A^{кр.}$ по истечении времени $\tau_{кр.}$ должна превышать сумму отрывающих (антиадгезионных) напряжений, возникающих под влиянием случайных (не учитываемых при расчетах и проектировании) факторов:

$$\sigma_A^{кр} \geq \sigma_A^{вак} + \sigma_A^{суб} . \quad (2)$$

Параметр A_i рассчитывали по формуле

$$A_i = \frac{-\ln\left(\frac{\psi_i}{\psi_0}\right)}{\tau_i} , \quad (3)$$

где ψ_i - значение функции сплошности по истечении времени τ_i экспозиции образца в среде; ψ_0 - коэффициент, зависящий от температуры.

Обычно значение ψ_0 незначительно отличается от 1 (0,95...1,05), поэтому при оценочных расчетах принимали $\psi_0 = 1$.

Зависимость (1) в координатах $\psi = f(\tau)$ имеет экспоненциальный вид (рис.1). Располагая достаточным экспериментальным материалом, определены зависимости $\psi = f(\tau)$ для жидких сред при различных температурах, что позволило рассчитать значение энергии активации процессов старения E_0 , коэффициентов A_0 и построить кривые старения для любой температуры, не превышающей максимально допустимую для данного полимера.

Расчеты позволили оценить долговечности полимерных покрытий исходя из заданных $\psi_{кр}$ для различных температур. При анализе этих зависимостей и экспериментальных данных исходили из условия, что адгезионная прочность не должна упасть до 0 (это и есть момент отслоения адгезива от субстрата). Для оценки отрывающих (антиадгезионных) напряжений выполнены соответствующие расчеты.

Напряжения $\sigma_{\Delta T}$, возникающие в материале покрытия, под действием перепадов температур (если охлаждение – нагрев ведутся относительно быстро и релаксационные процессы в полимерном материале замедлены), определяли по формуле

$$\sigma_{\Delta T} = (\alpha_1 - \alpha_2) \Delta T \cdot E_i / (1 - \mu) , \quad (4)$$

где E_i – средний модуль упругости полимера в диапазоне рабочих температур ΔT ; α_1 и α_2 - средние коэффициенты теплового расширения покрытия и подложки соответственно; μ - коэффициент Пуассона; $\mu \approx 0,35$.

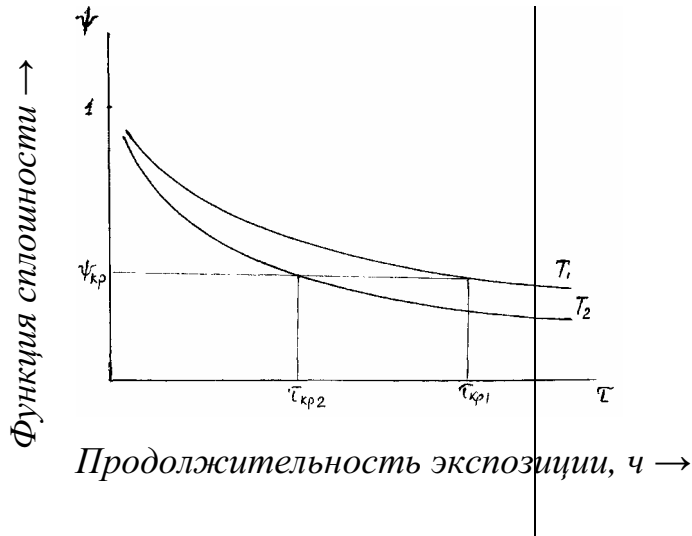


Рис.1. Изменение адгезионной прочности полимерного покрытия в условиях старения при контакте с жидкой средой

Одной из причин возникновения внутренних напряжений в покрытии является усадка покрытия в процессе формования и эксплуатации. При получении покрытий усадка может возникать за счет испарения растворителя, протекания химических реакций (полимеризации, поликонденсации и др.), надмолекулярного структурирования.

В процессе эксплуатации усадка может происходить вследствие молекулярного и надмолекулярного структурирования и деструкции, испарения пластификаторов, поглощения влаги и газов из окружающей среды и других факторов. Если покрытие имеет достаточную адгезию к изделию, то усадка в нем свободно развиваться не может, поэтому в зависимости от знака усадки (сжатие или растяжение) покрытие окажется сжатым или растянутым. При быстрой сушке напряжения усадки достигают максимального значения и описываются уравнением

$$\sigma_{yc} = \Delta\varepsilon \frac{E_1}{1-\mu}, \quad (5)$$

где $\Delta\varepsilon$ - относительная усадка покрытия

$$\Delta\varepsilon = \alpha \Delta w;$$

α - коэффициент линейной усадки; Δw - уменьшение концентрации растворителя; E_1 – среднее значение модуля упругости в диапазоне температур сушки.

Не менее важными при оценке сохранности адгезионной прочности является набухание полимерного материала или композиции за счет сорбции жидкой или газообразной среды. При этом следует учитывать, что изменяется

и модуль упругости набухшего полимера (E_n). Величину напряжений за счет набухания полимерного покрытия оценивали по формуле

$$\sigma_{наб.} = \sqrt[3]{\alpha_v} \cdot \frac{E_n}{1-\mu}, \quad (6)$$

где α_v - степень набухания полимера

$$\alpha_v = \frac{V_\tau}{V_0} = \frac{\Delta m_\tau \rho_{пол.}}{\rho_{жс} m_0}; \quad (7)$$

Δm_τ - приращение массы по истечении времени τ ; m_0 - масса исходного образца; $\rho_{жс}$ - плотность жидкости; $\rho_{пол.}$ - плотность полимера.

В соответствии с требованиями к аппаратам и трубопроводам с защитными покрытиями в рабочих полостях не должно создаваться разрежение, которое создает отрывающее напряжение на границе металл - покрытие и может служить причиной отслоения покрытия. Однако нередко по технологическим причинам абсолютное давление в аппаратах может принимать значение ниже атмосферного. Для оценки величины отрывающих напряжений нами взят предельный случай – работа покрытия в условиях полного вакуума. Величина отрывающего напряжения в этом случае составляет 0,1 МПа.

На основании полученных экспериментальных данных и расчетов определен вклад каждого из названных факторов в разрушение начальных адгезионных связей на границе адгезива и субстрата (табл.1).

Повышение долговечности ремонтных композиций (из условий сохранения адгезионной прочности) может быть достигнуто следующими мерами:

- подбором материалов и композиций с низкой склонностью к старению (повышение A_0 , снижение E_0);
- исключением резких перепадов температур Δt при эксплуатации;
- использованием материалов и композиций с теплофизическими характеристиками, близкими к характеристикам материала субстрата;
- использованием материалов и композиций с низкими коэффициентами сорбции рабочей среды (степенью набухания Δv);
- использованием композиций без растворителей ($\sigma_A^{сум} \rightarrow 0$);
- тщательным соблюдением при эксплуатации стеклоэмалированного оборудования заводских инструкций и нормативных документов;

- использованием материалов и композиций с высокой начальной адгезионной прочностью;
- совершенствованием технологии нанесения (качеством подготовки поверхности, четкой регламентацией режимов сушки или термообработки ХСК), конструктивными методами (армированием ремонтных композиций и др.).

Таблица 1

Влияние различных факторов на величину напряжений, отрывающих покрытие от подложки (начальная адгезионная прочность 9...17 МПа)

Фактор	Характеристика напряжений	Расчетная зависимость	Величина напряжений, МПа	Коэффициенты влияния
Старение материала покрытия	постоянные	$\sigma_A^C = \sigma_A^0 - \sigma_A^i$ $\sigma_A^i = \sigma_A^0 \cdot \psi_0 \cdot \exp \left[-A_0 \cdot \tau_1 \cdot \exp \left[-\frac{E_0}{RT} \right] \right]$	6...9	0,35...1,0
Колебания температуры (20...100 ⁰ С)	периодические	$\sigma_A^{\Delta T} = (\alpha_1 - \alpha_2) \Delta T E_{1/} / (1 - \mu)$	1,8...3	0,11...0,33
Усадка при сушке	при нанесении покрытия	$\sigma_A^{yc} = \Delta \epsilon_y \cdot \frac{E_1}{1 - \mu}$	0,4...1,2	0,03...0,13
Сорбция среды и набухание полимера	постоянные	$\sigma_A^{наб} = \frac{E_n}{1 - \mu} \sqrt[3]{\frac{\Delta m_\tau \cdot \rho_{пол}}{\rho_{ж} \cdot m_0}}$	0,6...2	0,04...0,22
Разрежение при опорожнении	периодические	—	< 0,1	< 0,001

пост. – постоянные, пер. – переменные, пульс. – пульсирующие

Последний раздел главы посвящен разработке рецептуры феноло – эпоксидной композиции ФЭН, компоненты которой подобраны таким образом, чтобы коэффициент линейного термического расширения был близок по величине аналогичному показателю подложки (стали, чугуна).

В третьей главе приводятся методы и результаты исследований полимерных материалов и композиций в рабочих средах некоторых предприятий Республики Башкортостан. Характеристика рабочих сред приведена в табл.2.

Таблица 2

Характеристика рабочих сред

Обозначение	Наименование	Состав, %	pH	$t_{\text{раб}}$
АСК	Раствор аскорбиновой кислоты	60%-ный водный раствор	3,8	85...95 ⁰ С
БНС	Продукт конденсации β -нафтолсульфо кислоты с формальдегидом и диоксидифенилсульфоном (ДДС)	Серная кислота 21,5 β -нафтол 21,5 ДДС 22,5 Формальдегид 13,0 Вода 21,5	1,7	85 ⁰ С
СЛС	Щелочной раствор ДДС – продукт конденсации диоксидифенилсульфона в щелочной среде	Многокомпонентная среда переменного состава	7,5...8	8...104 ⁰ С
МХК	α,β -дихлор- β -формиакриловая кислота – продукт хлорирования фурфурола	80%-ный водный раствор	2,2	85...95 ⁰ С

Испытаниям подвергали образцы на полимерной основе с различными ингредиентами по рекомендациям ОСТ 26-01-166-84, рецептурам, позаимствованных из литературных источников и предложенной автором (ФЭН):

- **эпоксидные** ЭК (ЭД-20 45, ПЭПА 5, титана диоксид 50); ЭА (ЭД-20 25, ПЭПА 3, ДБФ 2,5, андезит 69,5);
- **феноло-формальдегидные** АЗ (арзамит-порошок 50, арзамит-раствор 50);
- **феноло-эпоксидные** ФЭС (ЭД-20 —13,5, СФГ-1 —13,5, ПЭПА —1,5, андезит —75,1), ФЭА (ЭД-20 —12,8, ДБФ —1,3, арзамит – 5 порошок —38,4, арзамит-5 раствор —47), ФЭН (ЭД-20 —85, смола оксилин-6 —15, кварцевая мука —161,8, аэросил —3,5, АФ-2 —25);
- **эпоксидно-фурановая** ЭФ (ФАЭД –8 —35; ПЭПА —7, андезит —58);
- **полиэфирная** ПЭ (ПН –10 —27,5; титана диоксид —68; гипериз —1,5; нафтенат кобальта —3).

Образцы изготавливались путем тщательного смешения компонентов и заливкой в формы с последующей сушкой и термообработкой по соответствующему данной композиции режиму, затем проводили механическую обработку торцов, притупление острых кромок и просверливание отверстий для закрепления в экспериментальных ячейках.

Химическую стойкость образцов определяли по ГОСТ 12020-72. Приращение массы и степени набухания α_m определяли по зависимостям 8 и 9:

$$\Delta m_{\tau_i} = \Delta m_{\infty} (1 - e^{-k\tau_i}); \quad (8)$$

$$\alpha_m = \alpha_{\infty} (1 - e^{-\beta\tau}). \quad (9)$$

Основываясь на экспериментальных данных, значения α_{∞} и β рассчитывали, решая системы уравнений $\Delta m_{\tau_i} = f(\tau_i)$. Результаты приведены в табл.3.

Таблица 3

Сорбционно-диффузионные характеристики
материалов и композиций в рабочих средах

Шифр материала	АСК		БНС		СЛС		МХК	
	α_{∞}	$\beta \cdot 10^7, \text{с}^{-1}$	α_{∞}	$\beta \cdot 10^7, \text{с}^{-1}$	α_{∞}	$\beta \cdot 10^7, \text{с}^{-1}$	α_{∞}	$\beta \cdot 10^7, \text{с}^{-1}$
ЭК	0,066	5,7	0,082	8,2	0,032	6,1	0,122	8,4
ЭА	0,062	5,4	0,080	7,4	0,036	5,8	0,118	7,6
АЗ	0,022	4,4	0,030	5,3	0,057	8,0	0,040	6,5
ФЭС	0,044	4,8	0,062	6,5	0,043	6,8	0,060	6,9
ФЭА	0,046	5,0	0,055	5,9	0,047	7,1	0,044	7,3
ЭФ	0,058	6,1	0,074	7,2	0,050	7,7	0,068	7,5
ПЭ	0,054	6,4	0,071	6,7	0,068	8,8	0,105	8,9
ФЭН	0,046	4,8	0,05	6,1	0,045	7,0	0,044	6,9
ПТФЭ	0,001	1,2	0,002	1,8	0,001	1,1	0,001	2,3

Примечание: ПТФЭ – политетрафторэтилен

В качестве основного критерия, характеризующего долговечность покрытия, взята величина сцепления его к стальной и стеклоэмалевой поверхностям, т.к. нарушение сцепления и отслоение ремонтных композиций являются главными причинами их недостаточного срока службы. Выполнены расчеты долговечности полимерных покрытий по интенсивности снижения адгезионной прочности к металлическому и стеклянному субстрату. Проведено определение адгезионной прочности исходных образцов (до экспозиции в средах) и образцов после экспозиции в рабочих средах в течение 30 сут.

Прочность сцепления композиций со стальными образцами и образцами со стеклоэмалевым покрытием определяли методом нормального отрыва. Результаты испытаний представлены в табл. 4.

Таблица 4

Прочность сцепления σ_a (МПа) ремонтных композиций со сталью и стеклоэмалевой поверхностями после экспозиции в рабочих средах

Рабочая среда	Субстрат	Шифр композиции			
		АЗ	ФЭС	ФЭА	ФЭН
АСК	сталь	2,77	2,56	2,54	2,50
	эмаль	1,34	1,28	1,11	1,06
БНС	сталь	3,11	2,82	2,77	2,75
	эмаль	1,43	1,37	1,15	1,15
СЛС	сталь	2,72	4,11	3,95	4,0
	эмаль	1,59	2,53	2,29	2,27
МКК	сталь	2,51	2,66	2,54	2,50
	эмаль	1,29	1,35	1,08	1,11

Определенные значения энергии активации процесса старения E_0 и долговечности исследованных композиций и материалов при действии реакционной среды производства дубильных экстрактов приведены в табл. 5.

Таблица 5

Результаты расчета долговечности химически стойких композиций и материалов в коррозионных средах

Марка материала, шифр композиции	Энергия активации, $E_0 \cdot 10^{-3}$, Дж/моль				Долговечность, сут			
	БНС		СЛС		БНС		СЛС	
	сталь	стекл о-эмаль	сталь	стекл о-эмаль	сталь	стекл о-эмаль	сталь	стекл о-эмаль
АЗ	50,9	52,7	54,5	56,6	42,2	39,5	36,1	34,7
ФЭС	33,6	38,1	37,9	39,3	121,8	112,4	124,5	97,7
ФЭА	35,8	39,3	38,5	41,7	108,3	97,5	100,7	96,4
ФЭН	25,8	29,5	32,5	29,4	152,3	147,5	143,2	106,8

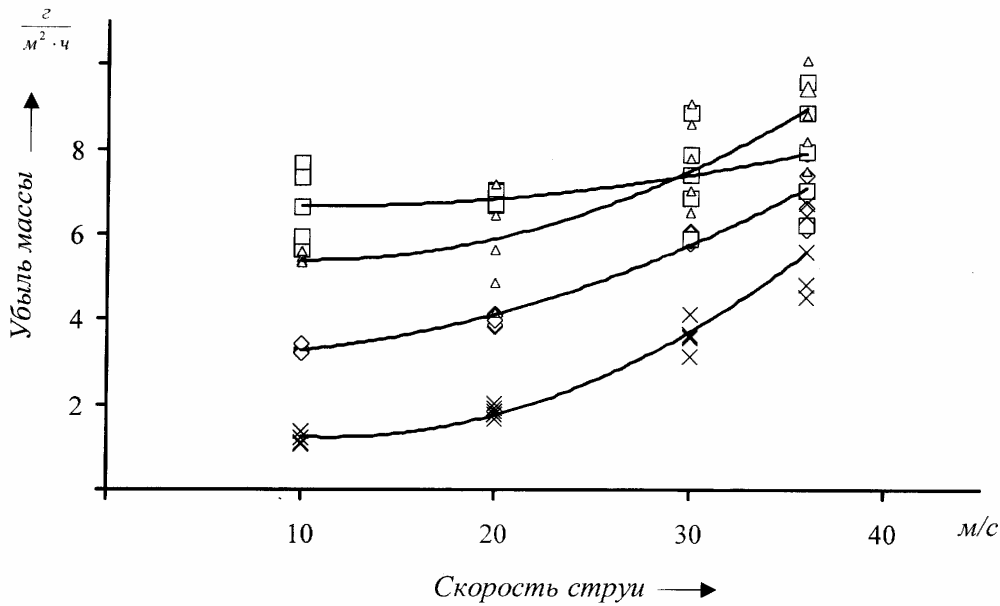
Стеклоэмалевые покрытия обладают довольно высокой устойчивостью к истирающему действию абразивных частиц, однако полимерные материалы и покрытия, используемые для ремонта поврежденных участков в стеклоэмали, подвержены коррозионно-эрозионному износу в большей степени.

Одной из задач исследования явилось выявление стойкости материалов и композиций при одновременном действии упомянутых факторов. В качестве жидкой среды использовали БНС с добавками абразивных частиц, в качестве исследуемых материалов - фторопласт - 4, резину 1976 и полимерные композиции. Для проведения исследований использовали экспериментальную установку ПВ-12, моделирующую воздействие на поверхность жидкой среды, содержащей абразив. Конусный бак с рабочей жидкостью был дооборудован нагревательным элементом и термопарой, установленной в специальный «карман», что позволило проводить эксперимент с помощью автоматического терморегулятора при различных задаваемых температурах.

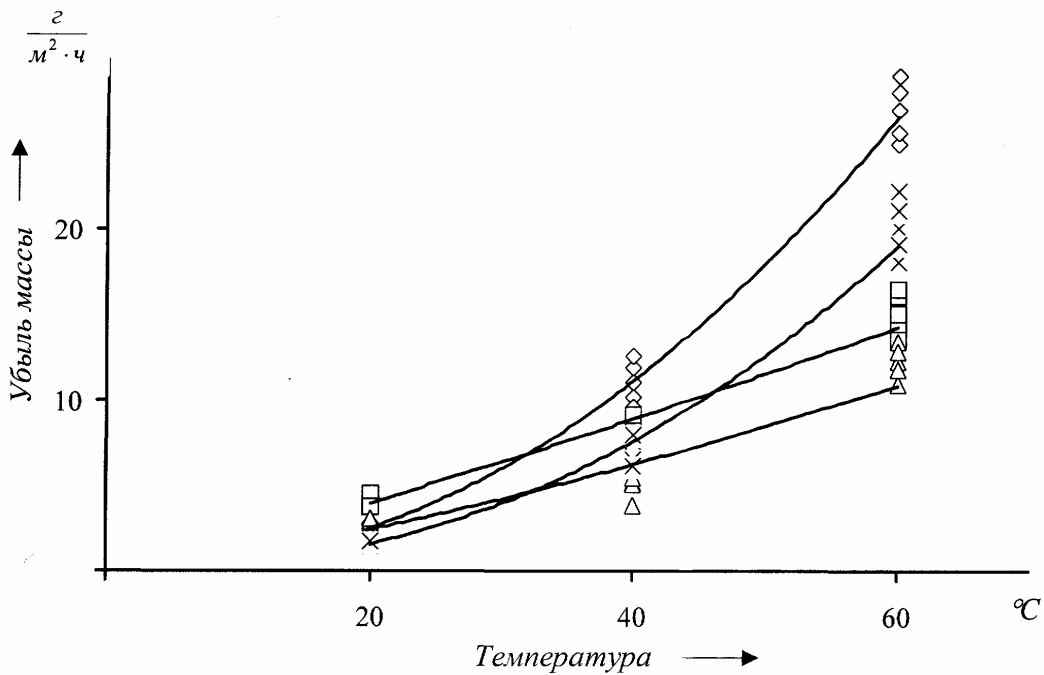
В качестве критерия стойкости была принята потеря массы Δm с единицы поверхности за единицу времени, которую рассчитывали для различных скоростей вращения, количества и степени дисперсности абразивных частиц. Некоторые данные, полученные обработкой результатов эксперимента, приведены на рис.2.

С увеличением числа оборота ротора возрастает величина износа всех исследуемых образцов, наиболее существенно у образцов из Ф-4. Это связано с увеличением интенсивности воздействия абразивных частиц, находящихся в жидкости. Повышение концентрации абразивных частиц приводит к усилению эрозионного воздействия по зависимости, близкой к линейной в интервале рабочих концентраций.

Скорость струи, вытекающей из сопла, оказывает наибольшее влияние на износ образцов при значениях 30...36 м/с, при этом наименее подвержены разрушению образцы из резины 1976 (при прочих равных условиях эксперимента) (рис.2,*а*). Существенное влияние оказывает температура, что, очевидно, может быть объяснено понижением твердости поверхности образцов не только вследствие их термомеханических свойств, но в значительной степени из-за пластификации поверхности рабочей жидкостью. Такому влиянию в меньшей степени подвержены материалы на основе полиэфирной и эпоксидной смол (рис.2,*б*).



а



б

Рис.2. Влияние условий испытаний на эрозионно-коррозионный износ образцов (1 - Ф-4; 2 - ЭК; 3 - ПЭ; 4 - 1976); а - $\Delta m = f(V_{жс})$ ($\tau_3 = 240$ ч, $Ca = 0,05$ % масс.; $n = 1500$ об/мин; $t_3 = 20$ $^{\circ}C$); б - $\Delta m = f(t_3)$ ($\tau_3 = 240$ ч, $Ca = 0,05$ % масс.; $n = 1500$ об/мин; $V_{жс} = 20$ м/с)

Обозначения: n - скорость вращения ротора с образцами; Ca - концентрация абразивных частиц в жидкости; $V_{жс}$ - скорость струи жидкости, содержащей абразив; τ_3 - продолжительность испытаний, ч; t_3 - температура испытаний, $^{\circ}C$; Δm - убыль массы образца, $g/m^2 \cdot ч$

Заключение о пластифицирующей роли жидкости и повышения в связи с этим величины износа проиллюстрировано экспериментальными данными о влиянии продолжительности контакта с рабочей средой, приводящего к заметному повышению износа. Исключение составили образцы из резины марки 1976, что, очевидно, связано с высокими упругими свойствами, повышающими сопротивляемость эрозионному разрушению.

Обобщая экспериментальные данные, сделано заключение о коррозионно-эрозионной стойкости материалов в реакционной среде, содержащей абразив, и определены возможные области применения исследуемых материалов, исходя из допустимой интенсивности износа $5 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$. (табл. 6).

Таблица 6

Коррозионно-эрозионная стойкость полимерных материалов и композиций

Материал	Допускаемые значения параметров рабочих сред (размер абразивных частиц 0,2...0,3мм)		
	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Линейная скорость потока, м/с	Содержание абразивных частиц, % <i>масс.</i>
Ф-4	20	25	15
	40	20	10
	60	5	5
ЭК	20	30	20
	40	20	15
	60	10	10
ПЭ	20	35	20
	40	25	15
	60	20	10
1976	20	35	20
	40	35	20
	60	30	15

В четвертой главе предложен и апробирован комплекс методов исследований, направленных на определение способа ремонта дефектов в стеклоэмалевых покрытиях оборудования с учетом действия эксплуатационных факторов, приведены результаты промышленной апробации результатов исследований.

Предложена последовательность принятия технических решений по ремонту повреждений в покрытиях, которая включает следующие стадии:

- выявление мест расположения и размеров дефектных участков;
- анализ эксплуатационных факторов и соответствия их условиям завода-изготовителя. Установление причин повреждений;
- определение рецептур замазок и технологии нанесения. При отсутствии проверенных данных произвести испытание материалов на химическую стойкость, прочность сцепления с подложкой и изменение свойств при старении в условиях контакта с рабочей средой;
- установление необходимости и возможности армирования, расчет параметров армирующих элементов;
- разработка технологических и конструктивных мероприятий по повышению долговечности защитных систем.

Рассматриваемые подходы к определению метода исправления дефектов в стеклоэмалевых покрытиях апробированы при проведении ремонтов оборудования в производствах гербицидов, витаминов, дубильных экстрактов.

Использованы специальные конструкции ввертных устройств, у которых элементы деталей, контактирующих с рабочей средой, выполнены из ПТФЭ. Для перекрытия больших по размерам дефектов применяли специальные пластины из ПТФЭ, прикрепляемые к поверхности аппарата крепежными элементами, аналогичными по конструкции ввертным устройствам.

В производстве дубильных экстрактов, где реакционная среда характеризуется высокой гидроабразивной активностью, предложены и внедрены способы гуммирования поврежденных поверхностей якорных мешалок кислотостойкими марками (1976, 1976-М, 2566) резин. В производстве гербицидов ремонты перемешивающих устройств проводили с использованием химически стойких пластмасс – политетрафторэтилена и пентапласта, стеклопластиков (стеклотканью, пропитанной феноло - формальдегидной смолой). В качестве герметизирующих материалов использовали, в зависимости от химической активности рабочей среды; различные ХСК, резиновые прокладки соответствующих марок, герметики тиоколовые, фторкаучуковые.

Разработан и апробирован способ ремонта [12] использованием предварительно напряженных армирующих элементов из пружинной стали (рис.3).

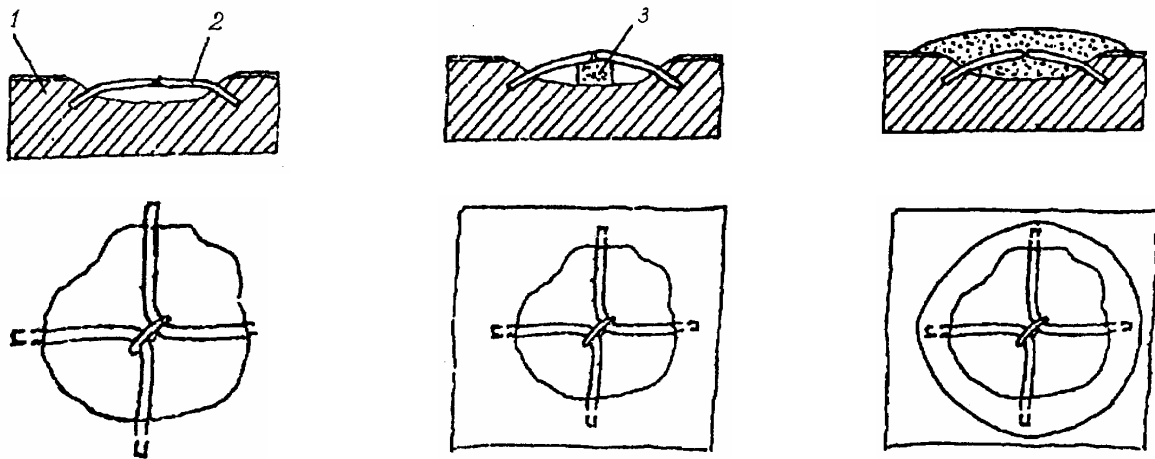


Рис. 3. Вариант ремонта коррозионной каверны с использованием предварительно напряженных армирующих элементов:
 1 – стенка изделия с поврежденным стеклоэмалевым покрытием и каверной в металле; 2 - армирующие элементы из упругой проволоки; 3 - таблетки из отвердевшей композиции

Технология предлагаемого способа состоит в следующем. После устранения сквозных коррозионных повреждений, заполнения глубоких каверн в металле традиционными методами (сваркой, наплавкой и др.), подготовки дефектного участка и близлежащей стеклоэмалированной поверхности (очистка, придание шероховатости, обезжиривание, грунтование) изготавливали в соответствии с геометрической конфигурацией дефектного участка элементы из упругой проволоки (например, из пружинной стали) и вспомогательные детали для образования армирующего каркаса, которые прикрепляли к защищаемой поверхности тем или иным способом. Химически стойкую композицию в пастообразном состоянии наносили на дефектный участок и граничащие с ним участки неповрежденного стеклоэмалевого покрытия таким образом, чтобы армирующие детали были полностью перекрыты наносимой композицией.

После нанесения и разравнивания композиций производили отверждение композиций (сушку, термообработку). Использование способа позволило повысить срок защитного действия (затвердевшая ХСК удерживается на дефектном участке до 1,5 года).

В другом полученном нами патенте [13] решается техническая задача повышения эффективности ремонта дефектов в защитных покрытиях без нарушения поверхности металла в зоне дефекта. После подготовки поверхностей дефектного участка и окрестностей традиционными способами (очистка от ржавчины, обезжиривание, грунтование) на дефектных участках в качестве крепежного элемента устанавливают один или несколько (в зависимости от размеров дефектного участка) постоянных магнитов с высокими магнитными характеристиками (рис. 4). Химически стойкие композиции, нанесенные на дефектные участки таким способом, удерживаются на поверхности в течение 15 и более месяцев, обеспечивая тем самым повышение долговечности покрытия, продолжительности межремонтного цикла, снижение трудоемкости ремонтных работ, потери продукции, улучшение условий труда ремонтного персонала за счет сокращения продолжительности работы внутри аппаратов.

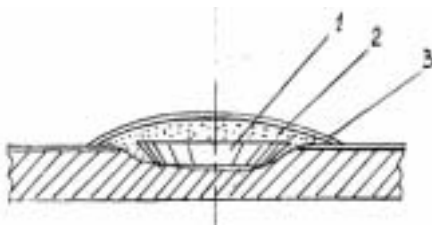


Рис. 4. Схема ремонта каверны:

1 – постоянный магнит; 2 – химически стойкая композиция; 3 – слой лака

В табл. 7 приведены условия и результаты промышленных испытаний отремонтированного стеклоэмалированного оборудования на ряде предприятий Башкортостана. (Для сравнения следует иметь в виду, что при использовании «традиционного» метода ремонта – замазками Арзамит – продолжительность межремонтного цикла составляет 1...3 месяца).

Таблица 7

Результаты производственных испытаний

Наименование оборудования	Условия эксплуатации			Виды и размеры дефектов	Способы ремонта	$\tau_{мб}, мес$
	Рабочая среда	pH	$T, ^\circ C$			
Реактор (получение дубильных экстрактов)	БНС - СЛС		85...95	Каверны, сколы эмали до $5 см^2$	Вертные устройства (Ф-4)	10...12
				Эрозионный износ днища до $2 м^2$	Гуммирование	8...10
				Эрозионный износ мешалок	Гуммирование	18...20
Кристаллизатор (производство витаминов)	АСК (сырец)	3...4	До 105	Сколы эмали $3...6 см^2$	Вертные устройства (Ф-4)	12...14
				То же, до $400 см^2$	Накладные пластины (Ф-4)	8...12
				То же, до $25 см^2$	Армирование ХСК	15...18
Кристаллизатор (производство гербицидов)	МХК (сырец)		40...50	Сколы, каверны до $8 см^2$	Вертные устройства (Ф-4)	11..12
				Эрозионно-коррозионный износ мешалок	Накладные пластины (Ф-4)	8...12
					Накладные элементы (Ф-4, пентапласт), стеклопластик	7...8 5...6

ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ ПО РАБОТЕ

1. На основании выполненного аналитического обзора источников и производственных данных выявлены основные виды и причины повреждений стеклоэмалированной химической аппаратуры. Выполнены расчеты по оценке величин напряжений, влияющих на снижение начальной адгезионной прочности покрытий и композиций, используемых при ремонтах дефектов, с учетом действия физико-химических и эксплуатационных факторов (свойств используемых материалов, химической активности сред, рабочих температур и перепадов температур, случайных воздействий, разрежения).

2. Проведены исследования сорбционно-диффузионных свойств, изменения адгезионной прочности, долговечности материалов при действии технологических сред, что легло в основу исходных данных при назначении материалов и

способов ремонта повреждений в стеклоэмалевых покрытиях. Материалами, обеспечивающими высокие значения межремонтного цикла, являются феноло – эпоксидные композиции (96,4...106,8 сут). Разработана и апробирована рецептура композиции ФЭН (мас. ч.): (Эпоксидная смола ЭД-20 —85, смола оксилин-6 —15, кварцевая мука —161,8, аэросил —3,5, аминофенольный отвердитель АФ-2 —25). Подбор компонентов выполнен из условия снижения напряжений в адгезионном слое под действием эксплуатационных факторов (перепадов температур, сорбции жидкой среды).

3. Выполнены исследования долговечности материалов в условиях гидроабразивного действия сред. Полученные данные позволили выявить круг материалов для использования их при ремонте участков химических аппаратов и перемешивающих устройств, подверженных механическому износу. Хорошие результаты получены на образцах из резины марки 1976 и фторопласта-4.

4. Разработаны способы ремонта, заключающиеся в усилении прочности сцепления наносимых материалов с металлической поверхностью за счет создания предварительно напряженного соединения, а также за счет силы притяжения постоянного магнита, вмонтированного на дно каверны с целью повышения длительности межремонтного цикла при эксплуатации стеклоэмалированного оборудования. Предложена и отработана технология ремонта якорных мешалок и донной части стеклоэмалированных реакторов с использованием гуммировочных материалов: резин 1976 и 1976-М. Проведены производственные испытания способов ремонта дефектов в стеклоэмалевых покрытиях на ряде предприятий Башкортостана, при которых достигнута продолжительность межремонтного цикла до 5...20 месяцев. Эффективность разработок подтверждена актами внедрения. На ОАО «Уфавита» экономический эффект составил 70...90 руб. на 1 см² защищаемой поверхности, на ОАО «Дубитель» продолжительность межремонтного цикла реакторов после ремонта якорных мешалок гуммировочными материалами составила 18...20 мес против 1,5...2 мес при ремонтах традиционным методом с использованием замазок «Арзамит».

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Шингаркина О. В., Кузеев И. Р. Оценка долговечности полимерных материалов в конструкциях машин и аппаратов химических производств // XXXXIX науч. - техн. конф.: Тез. докл. – Уфа: УГНТУ, 1998. - С.214 - 215.
2. Шингаркина О. В., Кузеев И. Р. Исследование сорбционно-диффузионных свойств полимерных материалов // XXXXIX науч. - техн. конф.: Тез. докл. – Уфа: УГНТУ, 1998, -С.215-216.
3. Шингаркина О. В., Кравцов В. В., Кузеев И. Р.. Повышение ресурса работы оборудования применением полимерных композиций для ремонта дефектов стеклоэмалевых покрытий // Кибернетика химико-технологических процессов: V Междунар. науч. конф. - Уфа: УГНТУ, 1999.-С.17-19.
4. Шингаркина О. В., Кравцов В. В. , Кузеев И. Р., Иванов В. Д. Ремонт якорных мешалок в производстве дубильных экстрактов // XXXXX науч. - техн. конф.: Тез. докл. - Уфа: УГНТУ, 1999. - С.153-154.
5. Кравцов В. В., Кузеев И. Р., Шингаркина О. В., Иванов В. Д. Исследование стойкости полимерных материалов и композиций в условиях коррозионно – эрозионного износа // Проблемы нефтегазовой отрасли: Материалы межрегион. науч. – метод. конф.: Сб.- Уфа: УГНТУ, 2000. – С.23.
6. Шингаркина О. В., Кравцов В. В., Кузеев И. Р. Адгезия и коррозия в сложных металл - неметаллических системах //Мировое сообщество: проблемы и пути решения: Сб. науч. ст. –Уфа: УГНТУ, 2000.- № 7(2).-С.85-92.
7. Шингаркина О. В., Кузеев И. Р., Кравцов В. В.. Исследование коррозионно-эрозионной стойкости полимерных композиций для ремонта химических аппаратов с перемешивающими устройствами // Наука и технология углеводородных дисперсных систем: Второй Междунар. симп. - Уфа: УГНТУ, 2000. - С.194-195.
8. Шингаркина О. В., Кузеев И. Р., Кравцов В. В. К вопросу о выборе полимерных материалов для ремонта дефектов в стеклоэмалевых покрытиях // Наука и технология углеводородных дисперсных систем: Второй Междун. симп.- Уфа: УГНТУ, 2000. - С.195-196.
9. Шингаркина О. В., Кузеев И. Р., Кравцов В. В. Повышение эффективности ремонта дефектов в стеклоэмалевых покрытиях заводского оборудования // III Конгресс нефтегазопромышленников России. Секция Н «Проблемы нефти и газа»: Науч. тр. / ГИИТЛ «Реактив». -Уфа, 2001.- С.323 – 324.
10. Шингаркина О. В. Исследование проникания кислот в полимеры // XXXXXI науч. - техн. конф.:Тез. докл. - Уфа: УГНТУ, 2000. -С.95-96.
11. Шингаркина О. В. Адгезия стеклоэмалевых покрытий // XXXXXI науч.-техн. конф.: Тез. докл.- Уфа: УГНТУ, 2000. -С.96-97.
12. Пат. № 2157306 РФ. Способ ремонта дефектов в защитных покрытиях /В. В. Кравцов, И. Р. Кузеев, О. В. Шингаркина // Б. И. –2000.-№ 28.-С.220.
13. Пат. № 2167221 РФ. Способ ремонта дефектов в защитных покрытиях /В. В. Кравцов, И. Р. Кузеев, О. В. Шингаркина // Б. И. –2001.-№ 14.-С. 422.

Соискатель

О. В. Шингаркина