

УДК 621.791

ТЕХНІЧНЕ ДІАГНОСТУВАННЯ СТАНУ КОМПОЗИТНИХ ЄМНОСТЕЙ ВИПАРНИКА СІРЧАНОЇ КИСЛОТИ

О. І. БАЛИЦЬКИЙ¹, М. КАВ'ЯК², П. КАВ'ЯК²

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Західнопоморський технологічний університет, Щецин, Польща

Рециклінг відходів гідролітичної сірчаної кислоти (загущених та очищених у спеціальних випарниках) повертає їх до технологічного процесу виготовлення мінеральних добрив. Головний елемент конструкції технологічного обладнання (ємність випарника) при цьому зазнає інтенсивної деградації і потребує ефективного діагностування. Показано, що довговічність випарника, зміцненого скляними волокнами полімерного вінілоестрового ламінату, який працює в умовах змінних механічних і термічних навантажень, в основному залежить від властивостей матеріалу зносотривкого покриття, який захищає внутрішню поверхню ємності від стирання твердими виділеннями солей моногідратів та сульфатів заліза і магнію.

Ключові слова: відходи сірчаної кислоти, випарник, зміцнений скляними волокнами полімерний вінілоестровий ламінат.

Під час виготовлення мінеральних добрив на сучасних підприємствах виникають відходи, які за відповідних технологічних процесів (рециклінгу) все частіше знову стають вартісним продуктом. Це відбувається, наприклад, з газоподібним воднем (до 60 t на рік), відходами сірчаної кислоти та синтетичним газом, отриманим з твердих побутових відходів для спалювання на об'єктах локальної енергетики [1, 2]. Відходи сірчаної кислоти забруднені солями і мають невелику густину, тому їх очищення і загущення відбувається у випарниках. На вибір конструкційного матеріалу ємності впливає опір корозії, механічна витривалість, коефіцієнт теплопровідності та вартість виготовлення [3–5]. Виготовляють випарні ємності як зі сталі (для захисту від корозійного впливу кислоти внутрішню поверхню покривають свинцем або гумою), так і з полімерних ламінатів. Останнім все частіше віддають перевагу через їх високу хімічну тривкість і задовільну механічну міцність, а також необхідний коефіцієнт теплопровідності. Тому тривало експлуатовані сталеві ємності часто замінюють на випарники з вінілоестрового ламінату зі скляними волокнами.

Випарник експлуатується в жорстких температурно-силових умовах за дії агресивного середовища. Так, загущення кислоти триває за температури біля 80°C та надлишкового тиску біля 100 hPa. Випарник працює в безперервному режимі впродовж тижня, при цьому в загущеній кислоті утворюються тверді виділення солей моногідратів та сульфатів заліза і магнію, які за циркуляції кислоти виконують роль абразиву і стирають внутрішню поверхню. Після тижня роботи ємність звільняють від кислоти і наповнюють водою для виполіскування цих осадів солі. Підігріта до температури 90°C вода перебуває в циркуляційному русі впродовж 8...10 h. Після очищення випарника процес повторюють.

Таким чином, на випарник впливає сірчана кислота та її пара, він зношується через термовтому та дію кристалів солі, а також циклічних навантажень вна-

слідок зміни гідростатичного тиску кислоти та надлишковому тиску у верхній частині конструкції. Додатково на ємність діють динамічні навантаження, які генеруються помпою, що забезпечує циклічний рух кислоти та конденсату.

Нижче досліджено стан експлуатованої ємності випарника, виготовленого з вінілоестрового ламінату зі скляними волокнами.

Матеріали та методи дослідження. Об'єкт діагностування – ємність випарника з ламінату на базі смоли естеру вінілу, виготовленого за технологічним процесом *A*: смола + SiC (25%) нанесена 2 рази; поверхнева скляна тканина 30 g/m² + SiC (10%) – 2 рази; скляний порошок 300 g/m² + SiC (10%) – 3 рази; скляний порошок 300 g/m² – 4 рази; скляна тканина STR 450 g/m² – 1 раз; скляний порошок 300 g/m² – 1 раз; скляна тканина STR 600 g/m² – 1 раз; скляна емульсія 450 g/m² – 1 раз; скляний порошок 300g/m² – 2 рази; смола – 2 рази. Зразки для визначення фізико-механічних властивостей матеріалу композита вирізали з трьох різних експериментальних плит: плита розмірами 300×300×25 mm для визначення коефіцієнта термічного розширення (α), виготовлена згідно з технологічним процесом *A*; плита 300×300×20 mm призначена для випробувань конструкційного шару, виготовлена згідно з технологічним процесом *B* (смола нанесена 1 раз; скляна тканина порошкова 300 g/m² – 4 рази; скляна тканина STR 450 g/m² – 1 раз; порошкова скляна тканина 300 g/m² – 1 раз; скляна тканина STR 600 g/m² – 1 раз; емульсійна скляна тканина 450 g/m² – 1 раз; порошкова скляна тканина 300 g/m² – 2 рази; смола – 2 рази); плита 300×300×5 mm для дослідження властивостей матеріалу перехідного шару, виготовлена за технологією *C* (смола + SiC (25%) нанесена 2 рази; поверхнева тканина 30 g/m² + SiC (10%) – 2 рази; скляна порошкова тканина 300 g/m² + SiC (10%) – 3 рази). Щоб вдосконалити конструкцію ємності, для обстежень вирізали фланець з тріщиною і на його місце прилаштували новий зі зміненими розмірами, що дає можливість поєднати ємність з помпою через еластичний компенсатор коливань. На перерізі зруйнованого фланця ємності можна вирізнити два шари: темніший зносотривкий, що захищає ємність від дії моногідратів та сульфатів заліза і магнію, та світліший з конструкційного матеріалу, який забезпечує несучу здатність конструкції. Коефіцієнт термічного розширення визначали дилатометром за відомою методикою [3].

Оцінювали внутрішні напруження в плитах, які виникли під час їх тверднення, на основі прогину f_{\max} (табл. 1) балкових зразків (рис. 1), вирізаних з плит.

Таблиця 1. Розміри і повздовжній модуль пружності зразків, виготовлених з термообробленого зносотривкого шару плити *A*

№ зразка	L , mm	a , mm	h , mm	f , mm	E_t , MPa
1	100,05	11,25	3,62	0,99	8603
2	100,25	11,33	3,70	0,96	
3	100,38	11,30	3,50	1,15	

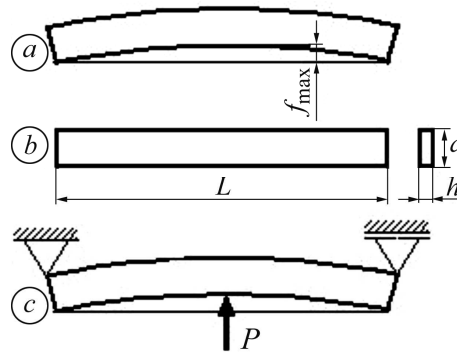
Ці напруження, враховуючи прості співвідношення опору матеріалів, можна записати так:

$$\sigma_g = \frac{6E_t \cdot h \cdot f_{\max}}{L^2},$$

де h і L – товщина і довжина зразка відповідно; E_t – повздовжній модуль пружності.

Рис. 1. Зразок, вирізаний зі зносотривкого шару: *a* – стріла прогину f_{\max} , спричинена вивільненням залишкових напружень; *b* – розміри зразка; *c* – прогин зразка, спричинений еквівалентною силою P .

Fig. 1. Specimen cut out from the wear resistant layer: *a* – bending deflection f_{\max} caused by release of residual stresses; *b* – specimen sizes; *c* – specimen bending caused by equivalent force P .

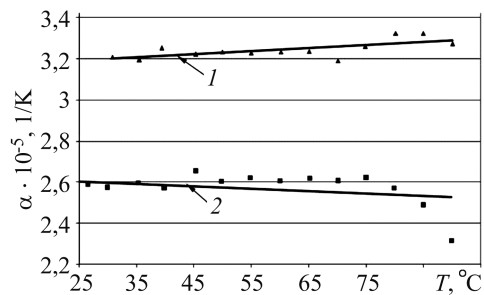


На устаткуванні INSTRON 8501 в термічній камері визначали механічні властивості плит як середнє арифметичне значення для п'яти зразків (міцність на розтяг σ_B , модуль пружності за розтягу E_t і видовження за розриву ϵ_B), згідно з європейськими стандартами PN-EN ISO 527-1 і PN-EN ISO 527-4.

Результати досліджень та їх обговорення. Під час визначення коефіцієнта термічного розширення α виявили нелінійність приросту довжини зразка з ростом температури T через хімічну усадку внаслідок тверднення за підвищених температур. В експлуатаційних умовах матеріал покриття ємності твердне вже за першого циклу загущення сірчаної кислоти, тому в подальшому усадка чітко не виявляється. Враховуючи це, експерименти для визначення коефіцієнта термічного розширення виконували на матеріалі, попередньо підігрітому до 90°C впродовж 2 h. Разом з тим згаданий ефект все-таки відчувався, але при T вище 80°C (рис. 2). Це пояснюється незавершеним твердненням смоли за попереднього нагріву зразка. Зазначимо, що коефіцієнти α конструкційного матеріалу і зносотривкого покриття відрізняються істотно.

Рис. 2. Залежність коефіцієнта термічного розширення α від температури T :
1 – зносотривкий шар;
2 – конструкційний.

Fig. 2. Dependence of thermal extension coefficient α on temperature T :
1 – wear resistant layer; 2 – structural.



Вирізання зразків з конструкційної смуги плити *A* не призводить до порушення їх прямокутної геометрії, що вказує на відсутність значимих внутрішніх напружень. Водночас за вирізання зі зносотривкого шару зразкам властивий певний прогин. Напрямок випуклості зразка до середини смуги означає, що на поверхні зносотривкого шару плити були напруження розтягу. Зокрема, для термообробленої плити за вищенаведеною формулою $\sigma_g = 19,1 \text{ МПа}$, що становить біля 30% від міцності на розрив зразків, які виготовлені з плити *C*, за температури 23°C (табл. 2).

З плит *B* і *C* вирізали зразки, які перед дослідженнями витримували за температур 23°C або 90°C (залежно від температури зразка) та вологості повітря $\sim 50\%$. Всі зразки вирізали в однаковому напрямку – паралельно до одного з країв плити.

Таблиця 2. Міцність на розтяг σ_B , модуль пружності за розтягу E_r , відносне видовження ϵ_B зразків з досліджуваних плит B і C

Пробна плита	T , °C	σ_B , МПа	S , МПа	E_r , МПа	S , МПа	ϵ_B , %	s , %
B	23	176	5,9	12206	278	2,26	0,12
	90	125	10,6	6410	851	2,66	0,16
C	23	67,7	4,4	8603	990	1,21	0,31
	90	64,0	4,8	5303	1035	1,82	0,28

Результати досліджень показують, що властивості конструкційного і зносотривкого шару покриву ємності випарника суттєво відрізняються між собою (табл. 2) та змінюються залежно від температури зразка. Середнє значення міцності на розтяг σ_B зразків, вирізаних з плити B , визначене за температури 90°C є на 29% менше, ніж за температури 23°C, а для зразків з плити C – відповідно на 5,5%. Підвищення температури зразка значною мірою знижує модуль пружності E_r . Як наслідок, за підвищення температури зразків з 23°C до 90°C модуль E_r зменшується для плити B на 50%, а для плити C – на 40%. З підвищенням температури з 23°C до 90°C зростає відносне видовження ϵ_B для плит B і C відповідно на 17,7% і 50,4%. Аналізуючи властивості досліджених зразків, необхідно звертати увагу на їх неоднорідність, яка підтверджується значеннями стандартних розкидів S .

На внутрішній поверхні (рис. 3а) випарника, виготовленого з вінілоестрового скляного ламінату, виявлено сітку тріщин, які розповсюджуються в різних напрямках вздовж ліній, перпендикулярних до заокруглень, що збігаються в різних точках. Зароджуються тріщини від початку експлуатації ємності і підростають до поданих розмірів за відносно короткий час (кілька місяців). На дослідженій поверхні сітка тріщин є подібна до таких, які виникають на виробках унаслідок термічної втоми [5].

На одному з поданих фрагментів дослідженої поверхні коміра ємності (рис. 3b) дві тріщини розташовані під кутом біля 90°. Незважаючи на ненавантажений стан поверхні, береги тріщин не стикаються. Значне розкриття тріщин є сприятливим чинником подальшого поширення їх вглиб матеріалу, враховуючи корозію, старіння та корозійно-механічне руйнування полімерних ламінатів [6–10]. Зароджені на поверхні тріщини розповсюджуються в глибину зносотривкого шару (рис. 3c). Видно, що безпосередньо під поверхнею матеріалу проявився фронт тріщини, який розповсюджується вздовж нерегулярної лінії. На перетині коміра ємності виявлено тріщини, що з'являються на стику зі зносотривким шаром. Унаслідок розповсюдження цих тріщин частина матеріалу біля поверхні викришилась (рис. 3d). Як правило, тріщина поширюється на всю глибину зносотривкого шару і переходить у матеріал конструкційного шару, несуча здатність ємності значно знижується. Внаслідок появи тріщин в ємності випарника зносотривкий шар, який на початку був монолітний, розділяється на окремі частини різних розмірів та форм. Значення власних напружень на розтяг, що виникли на початковому етапі експлуатації випарника змінилися, що уможливило розкриття берегів тріщин. На подальших етапах це спричиняє мікросколи на контакті внутрішньої поверхні зносотривкого шару і матеріалу під ним. Унаслідок виникнення мікросувів відбувається деламінація зносотривкого шару і його відділення від ємності (рис. 3e). Під час першого циклу загушення кислоти за дії максимальних напружень ємність, як правило, не ушкоджується і виконується умова забезпечення її несучої здатності. Періодичні аварії ємності відбуваються після двадця-

тивосьмиденних циклів загушення сірчаної кислоти. Отже, на стадії проектування мало уваги приділено експлуатаційним умовам ємності (змінним механічним і тепловим навантаженням), а також втомній міцності її матеріалу. На основі аналізу причин тріщиноутворення в ємності змінили її конструкцію, зокрема застосували сталеві обручі, які обмежують її деформування. Зазначимо також, що експлуатаційні умови можуть сприяти наводнюванню конструкційного матеріалу, а отже, і деградації механічних та корозійно-механічних властивостей [11, 12].

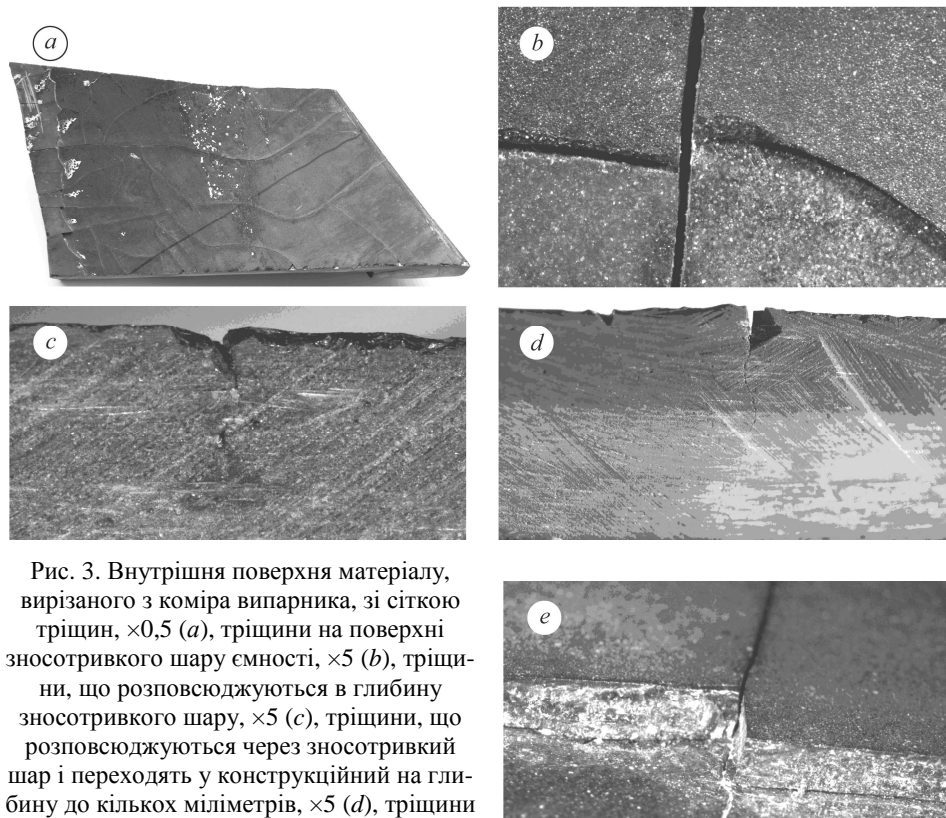


Рис. 3. Внутрішня поверхня матеріалу, вирізаного з коміра випарника, зі сіткою тріщин, $\times 0,5$ (a), тріщини на поверхні зносотривкого шару ємності, $\times 5$ (b), тріщини, що розповсюджуються в глибину зносотривкого шару, $\times 5$ (c), тріщини, що розповсюджуються через зносотривкий шар і переходять у конструкційний на глибину до кількох міліметрів, $\times 5$ (d), тріщини і деламінація зносотривкого шару, $\times 5$ (e).

Fig. 3. Inner surface of parts of composite evaporator plant with a net of cracks, $\times 0.5$ (a), cracks on the inner surface of the wear resistant layer of composite evaporator, $\times 5$ (b), cracks, which propagate in depth of the wear resistant layer, $\times 5$ (c), cracks, which propagate through the wear resistant layer and passes to structural material layer at a depth of several mm, $\times 5$ (d), cracks and delamination of the wear resistant layer, $\times 5$ (e).

ВИСНОВКИ

Встановлено, що міцність матеріалу випарника (зміцненого скляними волокнами полімерного вінілоестрового ламінату), який працює в умовах змінних механічних і термічних навантажень, в основному залежить від властивостей зносотривкого покриття, який захищає внутрішню поверхню ємності від стирання твердими виділеннями солей моногідратів та сульфатів заліза і магнію. Ємність випарника з цього матеріалу після кількох місяців експлуатації виявляється в аварійному стані. Безпосередня причина тріщиноутворення ємності – це втомні термічні і механічні напруження. Поява тріщин після такого короткого часу експлуатації пов'язана з низькими властивостями зносотривкого шару, який має нижчі міцність на розтяг, відносно видовження, а також коефіцієнт термічного розширення порівняно з конструкційним шаром ємності. У конструкції випарника виникають власні напруження розтягу на рівні $\sim 30\%$ границі міцності на розтяг.

РЕЗЮМЕ. Переработка отходов гидролитической серной кислоты (загущенных и очищенных в специальных испарителях) возвращает их к технологическому процессу изготовления минеральных удобрений. Главный элемент конструкции (емкость испарителя) при этом подвергается интенсивной деградации. Показано, что долговечность испарителя (упрочненного стеклянными волокнами полимерного винилоэстрового ламината), который работает в условиях сменных механических и термических напряжений, в основном зависит от свойств материала износостойкого покрытия, который защищает внутреннюю поверхность емкости от стирания твердыми выделениями солей моногидратов и сульфатов железа и магния.

SUMMARY. The utilizing of waste materials and waste products of industrial processes is increasing. Waste post-hydrolytic sulphuric acid, concentrated and purified in special evaporator plants is then used, for instance, in the production of fertilizers. A container comprising an evaporation chamber constitutes one of the main elements of an evaporator plant. The fatigue strength of an evaporator container made of glass-polymer laminate is considered. The tests conducted showed that the fatigue strength of the container working under changeable mechanical and heat loads is dependent to a large degree on the properties of the material of the abrasion resistant layer used inside the container.

1. *Kruszynski A.* Waste to resources (Kemipol, Otto A. Muller Recycling GmbH, Apis) // Materials of 6th Int. Forum "Chemika Expo 2014" (23–24 October, 2014). – Szczecin: West Pomeranian Chemical Cluster, 2014. – S. 25.
2. *Tygue S., Doyle, Zahir Dehouche, and Sinisa Stankovic.* Decentralized power and heat derived from an eco-innovative integrated gasification fuel cell combined cycle fuelled by waste // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2015. – **40**. – P. 9013–9025.
3. *Kubasiewicz A.* Wyparki. Konstrukcja i obliczanie. – Warszawa: WNT, 1977. – 437 s.
4. *Żuchowska D.* Polimery konstrukcyjne. – Warszawa: WNT, 1995. – 264 s.
5. *Dobrzański L. A.* Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo. – Gliwice-Warszawa: WNT, 2002. – 1500 s.
6. *Untersuchungen zur lokalen Zusammensetzung von Glasfasern mit Hilfe der Röntgenmikroanalyse / G. W. Ehrenstein, A. K. Błędzki, R. Spaude, Th. Neikes // Zeitschrift für Werkstofftechnik. – 1984. – 15. – S. 132–140.*
7. *Błędzki A. K., Spaude R., Ehrenstein G. W.* Korrosive Einwirkung schwach konzentrierter Säuren auf Glasfasern und glasfaserverstärkte // Harze himia. – 1984. – **38**, № 4. – S. 123–133.
8. *Błędzki A. K., Spaude R., Ehrenstein G. W.* Corrosion phenomena in glass fibers and glass fiber reinforced thermosetting resins // Composites Science and Technology. – 1985. – **23**, № 4. – S. 263–285.
9. *Błędzki A. K., Ehrenstein G. W., Schmiemann A.* Korrosionserscheinungen in glasfaserverstärkten Duroplasten // Kunststoffe. – 1989. – **79**. – S. 416–425.
10. *Corrosion phenomena in glass fiber reinforced thermosetting resins.* Cheremisinoff, N.P. (Hrsg.): Handbook of Ceramics and Composites Marcel Dekker Publishers / G. W. Ehrenstein, A. Schmiemann, A. K. Błędzki, R. Spaude. – USA: New York, 1990. – **1**. – P. 231–268.
11. *Nykyforchyn H. M., Kurzydowski K.-J., and Lunarska E.* Hydrogen degradation of steels in long term service conditions // Environment-induced cracking of materials / Ed. by S. Shipilov. – Elsevier, 2008. – **2**. – P. 349–361.
12. *Вплив експлуатації сталі X52 на корозійні процеси у модельному розчині газового конденсату / О. Т. Цирульник, З. В. Слободян, О. І. Звірко, М. І. Греділь, Г. М. Никифорчин, Д. Габетта // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – 44, № 5. – С. 29–37.*
(*Influence of operation of Kh52 steel on corrosion processes in a model solution of gas condensate / O. T. Tsyurulnyk, Z. V. Slobodyan, O. I. Zvirko, M. I. Hredil', H. M. Nykyforchyn, G. Gabetta // Materials Science. – 2008. – 44, № 5. – P. 619–629.*)

Одержано 09.12.2014