



Стеклопластик – современный выбор для хранения отбеливателей

Мировой рынок гипохлорита натрия, исчисляемый двумя млрд. тонн (на основе 100% хлора), каждый год растет на 2%. Только Северная Америка потребляет около 6,8 млн. тонн гипохлорита натрия (на основе 10% хлора). Около двух третей от этого количества используется в виде моющего средства для стирки. Оставшаяся часть идет на дезинфекцию – как воды, так и сточных вод. Отбеливатели – это быстроразвивающаяся альтернатива хлору в области водоочистки, ставшая важнейшим компонентом крупномасштабных проектов по очистке как сточных вод, так и питьевой воды по всему миру.



В течение длительного времени хлор и отбеливатели были активными конкурентами в области очистки воды, отбеливания бумаги и т.д. Однако теперь под влиянием законодательства в сфере безопасного обращения с хлором, многие пользователи перешли на гипохлорит натрия. В США процесс перевозки хлора с использованием железнодорожного транспорта находится под тщательным контролем Министерства Национальной безопасности. Отбеливатель, в отличие от хлора, является жидкостью, не вызывающей таких серьезных опасений. Компания *Clorox* недавно заявила, что собирается прекратить изготовление отбеливателей с

использованием привозного хлора. Вместо этого компания будет закупать отбеливатель высокой концентрации (15%) и разбавлять его до концентраций, подходящих для бытового использования (6%). Подобным образом поступили и в *Olin Corporation* – в ответ на общественную озабоченность вопросами транспортировки хлора эта компания создала парк из 300 специальных железнодорожных вагонов, предназначенных именно для перевозки высококонцентрированных отбеливателей.

По мере того, как транспортировка хлора железнодорожным транспортом уходит в прошлое, мы наблюдаем повышение уровня регионального производства, дистрибуции и хранения концентрированного гипохлорита натрия. Представители компании *Clorox* заявили, что такая ситуация повлияет на работу 7 из 9 заводов, расположенных в США. *Clorox* – мировой лидер в поставках гипохлорита натрия = отбеливателя, используемого для хозяйственных нужд и других областей, владеющая 27 заводами в 19 странах мира.

Дерек Стоун, директор по продажам *ZCL Composites*, описывает похожую ситуацию с *K2 Pure*: «Принимая во внимание растущую обеспокоенность безопасностью и ужесточающиеся правила, перевозка любых форм хлора стала сложным и опасным мероприятием *K2 Pure* решили преодолеть это препятствие, создав многоцелевой рассол для использования на заводах по производству гипохлорита натрия по всей Северной Америке, устранив таким образом необходимость транспортировки значительных количеств хлора. *ZCL Composites* рассматривало эту идею как возможность поставить разнообразные емкости, предназначенные как высокотемпературных процессов (с применением двойного ламината),

так и для хранения стандартного промышленного 12% раствора гипохлорита натрия при температуре окружающей среды. Все эти емкости планировалось изготовить из стеклопластика на основе эпоксивинилэфирных смол **Derakane™** производства компании **Ashland**. На завод *K2 Pure*, расположенный в Калифорнии, мы поставили 4 емкости для гипохлорита натрия, каждая вместимостью 50 000 галлонов. Эти емкости были изготовлены на заводе в Ксеркс Анахейм, Калифорния, причем процесс их изготовления соответствует всем требованиям стандарта ASME RTP-1. Эти емкости разрабатывались и изготавливались с использованием эпоксивинилэфирной смолы **Derakane 411** и системы отверждения, включающей в себя пероксид бензола и диметиланилин. Смола **Derakane 411** применялась для изготовления как структурного ламината, так и коррозионностойкого барьера, в котором, в свою очередь, использовалась также двойная вуаль *Nexus*. Так как стеклопластиковые хранилища уже успешно эксплуатировались на многих других производствах, у нас не было причин искать другой конструкционный материал».

Для нормального функционирования производств гипохлорита натрия понадобятся сотни емкостей и хранилищ. Несколько конструкционных материалов могут выдержать чрезвычайно агрессивное воздействие гипохлорита. Неправильный выбор конструкционного материала может привести к катастрофическим последствиям. Общее правило таково – ни один металл (за исключением титана) не должен вступать в непосредственный контакт с этим химическим веществом.



Титановые хранилища – это, вероятно, самый лучший вариант. Срок службы таких хранилищ оценивается в 30 лет и более. Однако, стоимость титана неприемлемо высокая, пусть даже он и удовлетворяет требованию по отсутствию необходимости постоянных ремонтов. Обычно титан используется только для работающих под давлением реакторов или небольших емкостей, для которых недопустим перерыв на ремонт.

Стальные емкости с резиновой футеровкой успешно использовались для хранения отбеливателей. Такая футеровка обычно изготавливалась из хлорбутила, ее толщина составляла 6,35 мм. Создание подобной футеровки требует как отверждения при нагревании, так и высокой квалификации рабочего, изготавливающего ее. К сожалению, такая зависимость от внешних факторов приводила к тому, что обычный срок службы футеровки составлял от 3 до 6 лет, а после этого ее приходилось полностью менять. К тому же, если футеровка в каком-либо месте повреждалась, и это вовремя не замечали, стальная емкость начинала портиться под воздействием гипохлорита натрия, что приводило к загрязнению продукта железом, а также к разрушению структуры емкости. Именно по этим причинам емкости с резиновой футеровкой крайне редко используются для хранения отбеливателей.

Полиэтиленовые емкости могут изготавливаться из линейного или поперечно-сшитого полиэтилена. Обычно подобные емкости представляют собой вертикальный цилиндр с плоским дном и куполообразной крышкой. Цены на них весьма конкурентоспособны. Однако такие хранилища обычно служат от 4 до 7 лет, при условии размещения на открытом воздухе, где они подвержены воздействию прямых солнечных лучей. Если емкости часто окрашивать или размещать их в закрытом помещении, то срок службы может увеличиться до 6-9 лет. Полиэтиленовые емкости всегда должны располагаться в таком месте (в помещении или на открытом воздухе), где их можно будет легко заменить в случае поломки. Майк Ковей, вице-президент по развитию бизнеса компании *Plas-Tanks Industries*, поставщика высококачественных стеклопластиковых емкостей и реакторов для обработки воды, производимых с 1976 года в соответствии со стандартом ASME RTP-1, говорит так: «Мы заменили десятки полиэтиленовых емкостей, которые преждевременно вышли из строя при работе с гипохлоритом. Некоторые из них отслужили менее 5 лет. А наши стеклопластиковые емкости служат как минимум в

2 раза дольше, не требуя при этом дополнительного сервисного обслуживания».

Замене подверглись полиэтиленовые емкости на заводе по очистке сточных вод Берд Айленд, относящемся к Управлению сточных вод Буффало (Нью-Йорк). Том Коулфилд, управляющий делами капитального развития, рассказывает об этом опыте: «Около двух лет назад мы заменили три емкости объемом 5 000 галлонов каждая, изготовленные из полиэтилена высокого давления, на стеклопластиковые емкости производства *Plas-Tanks*. Полиэтиленовые емкости имели повреждения, не смотря на то, что использовались всего 8 лет для хранения 15% гипохлорита натрия. Демонтировав эти емкости, мы обнаружили в них значительное количество протечек. Различные металлические структуры, находившиеся на участке хранения гипохлорита, очень быстро ржавели, и воздух становился нездоровым. Сами хранилища становились настолько хрупкими, что их легко можно было разрезать пилой *Sawzall*. Новые стеклопластиковые емкости от *Plas-Tanks*, изготовленные на основе эпоксивинилэфирной смолы **Hetron™ FR992** от **Ashland**, до сих пор великолепно выглядят и отлично работают».

OxeChem в своем «Справочнике по работе с гипохлоритом натрия» сообщает, что хотя некоторые потребители гипохлорита натрия имеют опыт успешной работы с полиэтиленовыми емкостями, многие поставщики не будут сертифицировать их оборудование для хранения отбеливателей. Ни один из крупнейших американских поставщиков или потребителей гипохлорита натрия (*OxeChem*, *K2 Pure*, *Olin*, *Clorox*, *Odyssey Manufacturing*) не использует полиэтиленовые емкости для хранения больших количеств гипохлорита на своих заводах. Для этих целей компании используют огромное количество стеклопластиковых емкостей. Рассказывает Стив Мейси, президент *Belco Manufacturing*, компании, производящей стеклопластиковые емкости и трубопроводы, сертифицированной RTP-1: «В течение многих лет *Belco* изготовило сотни стеклопластиковых емкостей для гипохлорита натрия, используя эпоксивинилэфирные смолы **Hetron 922** и **992**.

Благодаря длительному сроку службы наших емкостей покупатели снова и снова обращаются к нам».

Интерес представляет тот факт, что в Европе, вследствие большого числа экологических катастроф, связанных с растрескиванием емкостей, наиболее широко используемый при разработке немецкий стандарт – *Merkblatt DVS 2205* – не включил гипохлорит натрия в список химикатов, которые могут храниться в полипропиленовых емкостях или емкостях из ПВД. Более того, относительно новый и менее строгий Европейский Стандарт *BS EN 12573-2000* также не включил гипохлорит натрия в список допустимых для полиэтиленовых емкостей.

Одно из «слабых мест» таких емкостей – это механические ПВХ фитинги. Как прокладка, так и фитинг плоские, что создает дополнительную нагрузку на искривленную поверхность емкости, приводя к охрупчиванию, растрескиванию и, в итоге, к поломке. Чаще всего это происходит на стенке емкости рядом с фитингом, особенно если последний очень большого размера. С течением времени сам фитинг также растрескивается, и емкость начинает протекать. В этом случае следует использовать фитинги из коррозионностойкого титана, а также титановые болты с прокладками марки *Viton* во фланце. Использование таких выходных фитингов приводит к резкому подорожанию полиэтиленовых емкостей, что сводит к нулю их ценовое преимущество перед более надежными конструкционными материалами.



Емкость, изготовленная на основе смолы Hetron FR992 на заводе в Берд Айленд, Буффало

На рынке сложилось мнение, что стеклопластиковые емкости гораздо дороже полиэтиленовых. Хотя изначальная стоимость последних может быть невелика (что особенно характерно для емкостей небольшого размера, эксплуатируемых в мягких условиях со стандартными фитингами), все же такое предположение будет неверно для более агрессивных условий, увеличенных объемов, особых требований покупателей, и способности оборудования работать долгое время без поломок. Компания *Diamond Fiberglass*, специализируется на поставках емкостей для хранения гипохлорита, используемых для обработки сточных вод. Пол Козн, вице президент этой компании, дает такие комментарии: «Стеклопластик может быть экономически более привлекателен, как с точки зрения покупки, так и эксплуатации. Использование стеклопластиковых емкостей обеспечивает большую свободу дизайна, увеличенный объем хранимых химикатов, а также требует значительно меньших затрат на эксплуатацию и ремонт по сравнению с полиэтиленовыми емкостями. Эти преимущества, в дополнение к конкурентоспособным ценам на стеклопластик, помогают нашим клиентам найти наиболее выгодное решение для хранения агрессивных химикатов, таких как, например, гипохлорит натрия». Стеклопластиковые емкости могут стать лучшим выбором для хранения гипохлорита натрия при условии тщательной инженерной разработки. Успешная работа или наоборот, поломка емкости, в которой хранится отбеливатель, зависит от большого числа переменных, включая тип смолы и армирующего материала, способ производства, температуру хранения и характеристики раствора. Тщательно спроектированная и правильно изготовленная стеклопластиковая емкость может служить более 20 лет. При этом требуется лишь проведение регулярных осмотров и незначительный ремонт коррозионностойкого барьера. Не смотря на то, что стеклопластиковые емкости стали промышленным стандартом для хранения отбеливателей, все же настоятельно рекомендуется работать только с опытными производителями. Пол Козн продолжает «Самый важный момент для пользователей емкостей для хранения гипохлорита натрия – найти квалифицированного производителя. Покупателям стоит посетить несколько заводов, изучить программы качества производства, понять сам процедуры изготовления емкостей для хранения отбеливателей (которые могут быть весьма различны) и затем рассмотреть список реализованных проектов, которые демонстрируют возможности производителя. Компетентные производители не будут иметь возражений против таких действий».

Odyssey Manufacturing сообщает, что стеклопластиковые автоцистерны успешно используются для перевозки гипохлорита натрия, при условии, что весь контейнер изготовлен из стеклопластика, а технология производства тщательно разработана и соблюдена на всех этапах. За последние 10 лет в США и Канаде наметилась заметная тенденция к замене стальных емкостей на стеклопластиковые, срок службы которых гораздо больше. Стеклопластиковая цистерна может работать более 30 лет, и, как доказал опыт, это оптимальный выбор для хранения гипохлорита. Как подтвердило исследование, проведенное *Dow Chemicals* в 2004 году, стеклопластик на основе эпоксивинилэфирных смол премиум-класса стал наиболее популярным конструкционным материалом, используемым для изготовления емкостей для хранения и транспортировки гипохлорита натрия, что подтверждается примерами более чем 20-летней успешной работы такого оборудования. Было установлено, что тщательно разработанные и правильно изготовленные стеклопластиковые емкости могут эксплуатироваться от 20 до 30 лет и даже дольше, требуя при этом лишь регулярных осмотров коррозионностойкой футеровки (обычно каждые 2 года) и, по мере необходимости, небольших ремонтов. Специалисты **Ashland Performance Materials** провели всестороннее исследование данных, полученных за несколько последних десятилетий с целью определить самое лучшее стеклопластиковое решение для работы с гипохлоритом натрия. Результатом этой кропотливой работы стал документ, представленный на конференции WEFTEC 2010 в Новом Орлеане – «Лучшая технология производства емкостей для хранения гипохлорита натрия», авторы Майкл Стивенс и Пол Козн.

Основываясь на стандарте ASTM C-581 (лабораторное тестирование коррозионной стойкости), испытаниях образцов стеклопластика и большом количестве практических примеров, специалисты **Ashland** определили, что емкости и другое оборудование, которые подвергаются воздействию растворов гипохлорита натрия с концентрацией 9 и более процентов должны обязательно иметь коррозионностойкую футеровку, изготовленную на основе эпоксивинилэфирной смолы **Derakane 510A-40** или **Hetron FR992**.

Максимальная надежность обеспечивается при использовании системы отверждения, включающей в себя пероксид бензола и диметиланилин. В коррозионностойком барьере не должно быть кобальта. Система отверждения на основе кобальта/ПМЭКа может,

однако, использоваться при изготовлении структурного ламината. Коррозионностойкий барьер должен содержать как минимум один слой С-стекловуали (предпочтительнее 2 слоя), и как основу – 5 мм рубленого стекломата, не содержащего бор. Максимальный срок службы достигается после проведения постотверждения.

Тщательно спроектированная и правильно изготовленная стеклопластиковая емкость может работать более 20 лет даже в такой агрессивной среде. Срок службы любой емкости, в которой хранится гипохлорит, может быть увеличен при условии, что продукт поддерживается в стабильном состоянии. На стабильность гипохлорита натрия влияют тепло, свет, pH и металлические примеси. В руководстве по водоочистке GE сообщается, что скорость

распада 10% и 15% растворов гипохлорита повышается в 2 раза с возрастанием температуры на 10°F. Солнечный свет снижает полупериод 10-15% раствора гипохлорита в 2-5 раз. Если pH хранящегося раствора опускается ниже 11, распад идет с гораздо большей скоростью. Присутствие 0,5 промилле железа приводит к ускорению распада 10-15% раствора. Необходимо уделять особое внимание соблюдению условий хранения гипохлорита для того, чтобы максимизировать его стабильность и срок службы стеклопластиковой емкости.

Оригинальная статья опубликована в журнале "The Corrosion Chronicle"®, осень 2010