

Л.Л. БРАГИНА, д-р техн. наук, проф. НТУ «ХПИ»;
А.И. РОВЕНСКИЙ, канд. техн. наук., ст. науч. сотр. Северо-Восточного центра НАН Украины;
Г.К. ВОРОНОВ, канд. техн. наук, доц. НТУ «ХПИ»;
А.М. ГУБАРЕНКО, ст. науч. сотр. Северо-Восточного центра НАН Украины;
В.В. БОРОВАЯ, студентка НТУ «ХПИ»

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ДЕТАЛЕЙ ТЕПЛООБМЕННИКОВ МУСОРОСЖИГАТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК

Рассмотрены особенности утилизации твердых бытовых отходов путем применения мобильных мусоросжигательных установок и проблемы, возникающие при работе термokatалитического реактора этих установок. Показана возможность использования стеклокомпозиционных покрытий для защиты трубчатых деталей теплообменников от высокотемпературной газовой коррозии. Приведены результаты исследований по созданию защитных покрытий.

Ключевые слова: теплообменник, бытовые отходы, жаростойкое стеклокомпозиционное покрытие, тугоплавкий наполнитель, мусоросжигательная установка.

Введение. Актуальной экологической проблемой современности является утилизация и обезвреживание бытовых и промышленных отходов. Их растущее количество и нехватка средств на переработку характерны для крупных промышленных центров.

Для решения этой проблемы специалистами НПФ «Технология» Северо-Восточного научного центра НАНУ разработана технология сжигания таких отходов в передвижных мусоросжигательных установках, размещаемых на железнодорожных платформах, которые по производительности, экологическим и техническим показателям не уступают установкам зарубежного типа, а по отдельным показателям качества очистки отходящих газов – не менее чем на 99% – превосходят действующие нормативы [1, 2].

Однако вследствие агрессивного характера среды и высокой температуры в камере сжигания происходит интенсивная высокотемпературная газовая коррозия трубчатых деталей теплообменников из нелегированных сталей, что приводит к сокращению сроков эксплуатации этих установок.

© Л.Л. Брагина, А.И. Ровенский, Г.К. Воронов, А.М. Губаренко, В.В. Боровая. 2014

Использование же высоколегированных нержавеющей сталей для изготовления указанных деталей существенно повышает стоимость всей мусоросжигательной установки.

Одним из эффективных способов борьбы с коррозией сталей и сплавов при высоких температурах является использование жаростойких покрытий на основе стекол, эмалей и тугоплавких наполнителей.

Цель работы – увеличение срока службы деталей из низколегированной стали теплообменников мусоросжигательной установки с помощью защитных стеклокомпозиционных покрытий.

Это обусловило детальное рассмотрение комплекса вопросов, связанных с особенностями эксплуатации мусоросжигательных установок и возникающих при этом экологических проблем, а также анализ известных типов защитных покрытий.

Общая характеристика мусоросжигательных установок.

Твердые бытовые отходы (ТБО) являются сложной многокомпонентной смесью, включающей ценные сырьевые материалы (макулатуру, металлы, пластмассы и др.), пищевые отходы, отходы промышленных предприятий (ветошь, спецодежда, отработанные масляные и воздушные фильтры и пр.). Кроме того, они могут включать такие опасные составляющие, как тяжелые металлы, болезнетворные микроорганизмы и др.

Одним из широко применяемых способов утилизации ТБО является их сжигание с использованием различных установок, включая и мобильные. К ним относятся установки, разработанные НПФ «Технология» Северо-Восточного научного центра НАНУ. Они предназначены для обезвреживания бытовых и промышленных отходов, не пригодных к использованию лекарственных средств и т.п. Кроме обезвреживания ТБО, на этих установках возможно и уничтожение жидких нефтешламов, в т.ч. отработанных масел, нефтесборочных сорбентов и т.д. Их единичная мощность составляет от 50 до 400 кг/ч (0,25–1,5 м³/ч) [1].

Установки размещаются на железнодорожной платформе и включают камерную печь, оборудованную топливной форсункой; камеру дожигания; систему теплообменников; каталитический реактор; кассетный тканевой фильтр; систему подачи топлива и щелочного раствора; систему контроля, управления и защиты (рис. 1).

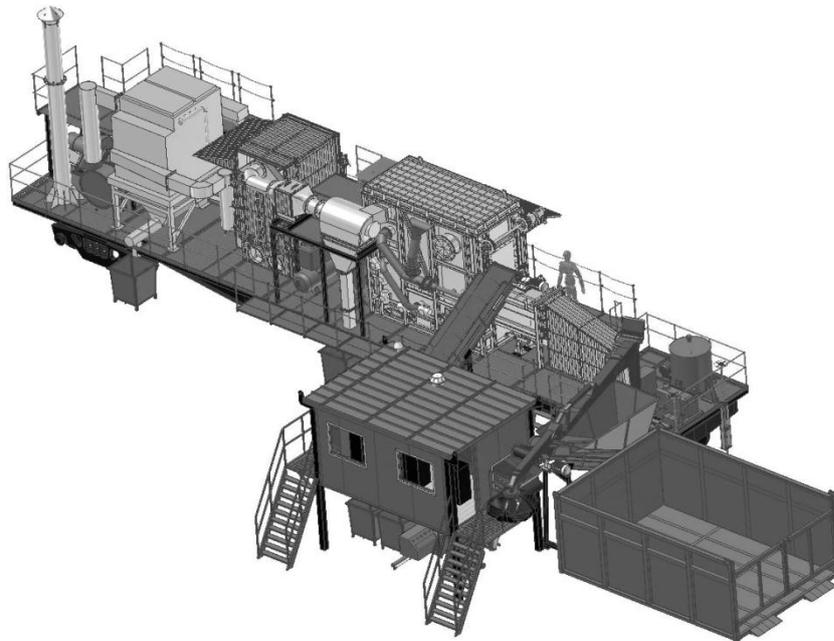


Рис.1. Общий вид установки термokatалитического обезвреживания и утилизации отходов производительностью 300 кг/час [2]

Эти установки используют технологию термokatалитического сжигания обезвреживания продуктов сжигания бытовых отходов. Ее технология заключается в следующем.

Поступившие на термokatалитическое обезвреживание отходы загружают в барабанную печь посредством загрузочного устройства. Отходы сжигают в медленно вращающемся футерованном барабане. Порционная загрузка и постоянное вращение барабана позволяют не только выжечь органическую часть отходов, но и прокалить минеральный остаток, что является необходимым и достаточным условием безопасного обезвреживания и утилизации твёрдой части отходов.

Образовавшиеся в процессе горения дымовые газы поступают в камеру дожигания и находятся там при температуре $900 \div 1200$ °C в течение $2 \div 2,5$ с, что обеспечивает разложение и сжигание тяжелых углеводородов, а также СО не менее, чем на 98 %.

После камеры дожигания дымовые газы проходят через высокотемпературный каталитический реактор I-ой ступени. Не догоревшие в камере дожигания печи трудноокисляемые органические вещества, включая бенз(а)пирен, диоксины, фураны и др., обезвреживаются на слое катализатора не менее чем на 95 %.

Затем дымовые газы проходят рекуператор, в котором нагревается наружный воздух до температуры $300 \div 350$ °С и подается дутьевым вентилятором к топливной форсунке и в камеру дожигания. Охлажденные до $450\text{--}500$ °С дымовые газы далее поступают на очистку в каталитический реактор II-ой ступени, в котором происходит их окончательная доочистка от органических веществ. Очистка продуктов сгорания от кислых неорганических соединений производится 10%-ном раствором кальцинированной соды, впрыскиваемым в камеру после каталитического реактора II-ой ступени. Дымовые газы, охлажденные до $110\text{--}120$ °С в экономайзере, подаются на очистку от взвешенных веществ на рукавный фильтр воздухом от компрессора. КПД фильтра составляет $99,4\div 99,5$ %. Для улавливания тяжелых металлов, паров ртути, кадмия, кобальта и др. установлен углетканевый фильтр с эффективностью поглощения до 98 %.

Высокие температуры дымовых газов в сочетании с агрессивностью среды приводят к коррозионному разрушению стальных труб теплообменников, в которых находится охлаждающий воздух, и кассет катализатора, даже в случае использования для их изготовления среднелегированных сталей типа 12X18H10T (рис.2).



Рис.2. Коррозия а – рекуператора, б – кассеты катализатора из стали 12X18H10T

Обеспечение надежной антикоррозионной защиты трубчатых деталей теплообменников, в частности из низколегированных и нелегированных марок сталей, позволит существенно продлить срок службы и удешевить рассматриваемые мобильные установки.

Подобная защита успешно реализуется в случае применения температуроустойчивых химически стойких стеклоэмалевых и стеклокомпозиционных покрытий, применяемых при производстве крупногабаритной

стальной химической аппаратуры, труб, деталей теплообменников и др. [3 – 5].

Здесь также следует упомянуть о недавно возникшей проблеме защиты от коррозионного воздействия продуктов сгорания биомассы (древесины, соломы, натуральных удобрений) на стенки металлических фильтров в связи с получением биотоплива. Эти продукты содержат пыль, органические и неорганические высококоррозионные компоненты: SO_2 и HCl , которые в короткий срок разрушают стальные фильтры (рис.3).

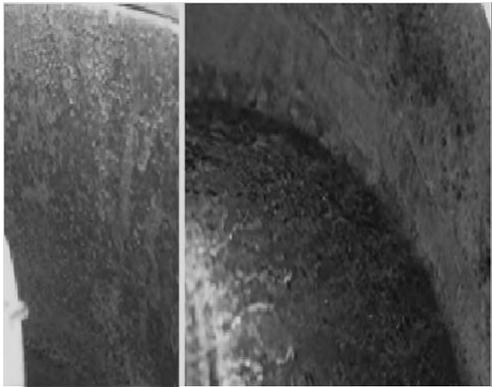


Рис.3. Коррозионное воздействие продуктов сгорания биомассы на стенки стального фильтра установки для сжигания биотоплива

Как показали исследования специалистов фирмы Wendel-Email (Германия) [6], применение химически стойких температуроустойчивых стеклоэмалевых покрытий позволяет существенно продлить срок службы фильтров из низколегированных сталей.

С учетом накопленного опыта в области указанных покрытий в данной работе были выполнены исследования, направленные на изучение возможности защиты стальных трубчатых деталей теплообменников мобильной мусоросжигательной термokatалитической установки путем применения химически стойких жаростойких стеклокомпозиционных покрытий.

Экспериментальная часть. Поскольку стальные трубы работают в агрессивной среде, покрытия для их защиты должны быть химически стойкими и температуроустойчивыми. Поэтому в качестве таких покрытий были выбраны стеклокомпозиционные составы на основе эмалевой фритты-стекломатрицы и тугоплавких наполнителей.

В качестве стекломатрицы была использована щелочоборосиликатная химически стойкая эмаль У0. В качестве наполнителей были выбраны песок кварцевый и циркон ZrSiO_4 . Применение песка обусловлено его положительным влиянием на жаростойкость и интервал обжига эмалевых покрытий, а также дешевизной и доступностью. Циркон повышает термостойкость и коррозионную стойкость покрытий. Эту композицию

использовали для получения покровного слоя, в качестве грунтового слоя были выбраны химически стойкие грунты 31–32 и X–19–6 (в соотношении 70:30), используемые при производстве химической аппаратуры. Их химический состав приведен в табл. 1.

Экспериментальные эмали получали путем варки шихты из сырьевых материалов преимущественно отечественного происхождения. Шихты фритт рассчитывали с помощью программы Mathcad. Согласно пробам на нить все фритты были сварены до полной готовности, не имели непроваренных частиц и повышенного количества пузырей.

Таблица 1 – Химический состав экспериментальных эмалей и грунтов

Маркировка эмали	Содержание, мас %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	CaO	SrO	ZrO ₂	CaF ₂	Прочие
У0	68,37	–	2,04	10,2	3,06	5,1	2,04	2,55	6,63	–	–
31–32	50,0	2,0	26,8	12,2	1,3	–	1,0	–	–	3,7	MnO ₂ 0,6
X–19–6	47,57	1,98	20,81	14,37	1,98	–	1,98	–	–	6,24	5,07

Исследовали плавкость по методу К.П. Азарова и смачивающую способность фритт – по растеканию капли [5]. Из фритт, наполнителей, глинистых компонентов, электролитов и воды в качестве дисперсионной среды получали шликера методом мокрого помола, покрытия из них наносили на образцы из трубной стали 3пс, высушивали при температуре 80–100 °С и затем обжигали грунт при температуре 880 °С и покровные – при температуре 860 °С. Химическую стойкость полученных стеклокомпозиционных покрытий определяли согласно стандарту EN 14483 – 2:2004 по потерям массы после непрерывного кипячения на в течение 18 часов в 30%-м растворе H₂SO₄ с плотностью 1,217–1,220 г/мл. Для испытания применяли плоские эмалированные квадратные пластины из листовой стали со стороной квадрата (97 ± 2) мм. Каждый из образцов взвешивали с точностью до 0,0002 г, определяя их первоначальную массу.

Прочность сцепления покрытий со сталью оценивали по ГСТУ 3-17-48-98 [7]. Эффективность защитного действия покрытий оценивали термобарометрическим методом путем сравнения потерь металла в окалину для защищенных и не защищенных покрытиями стальных образцов в процессе их изотермического нагрева (Δg , кг/м²·цикл) при 800 °С в течение 4 часов [5].

Результаты и обсуждение. Сравнение кривых температурной зависимости краевого угла смачивания (θ , град) фриттами стальной подложки позволяет сделать вывод, что полное смачивание поверхности стальных пластинок достигается лишь при температуре 800–820 °С, то есть все фритты являются относительно тугоплавкими (рис.4). Полное смачивание, соответствующее $\theta = 20$ град, для фритты У0 не наблюдалось вследствие более высокотемпературного интервала ее плавкости.

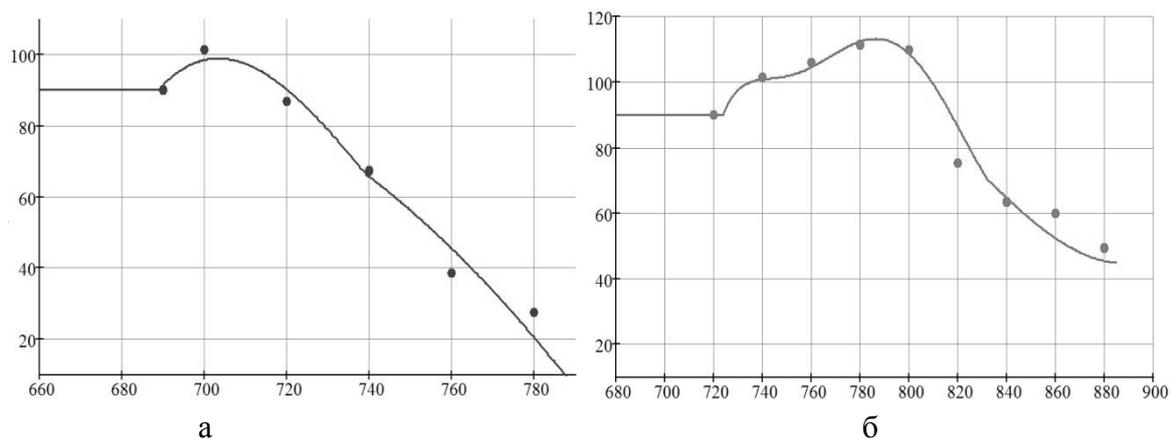


Рис. 4. Температурная зависимость смачивающей способности:
а – смеси грунтов 31–32 и X–19–6, б – У0

Как свидетельствуют данные определения химической стойкости композиционных покрытий на основе фритты У0 с тугоплавкими наполнителями: У1 (У0 + 20 м.ч. SiO₂), У2 (У0 + 40 м.ч. SiO₂), У3 (У0 + 60 м.ч. SiO₂), У4 (У0 + 20 м.ч. ZrSiO₄), У5 (У0 + 10 м.ч. ZrSiO₄ + 10 м.ч. SiO₂), все экспериментальные составы, содержащие кварцевый песок, характеризовались достаточно высокой химической стойкостью, которая возрастала при повышении его содержания до 40 массовых частей (табл. 2, рис. 5).

Таблица 2. Химическая стойкость исследуемых покрытий

Характеристика	У0	У1	У2	У3	У4	У5
Толщина покрытия, мкм	487	620	417	317	477	423
Потери массы, $\Delta m \cdot 10^3$ г/см ²	4,852	3,427	9,12	2,942	3,146	3,443

Это связано с положительным влиянием данного компонента на химическую устойчивость стекол и стеклопокрытия к реагентам первого типа, к которым относится серная кислота [5].

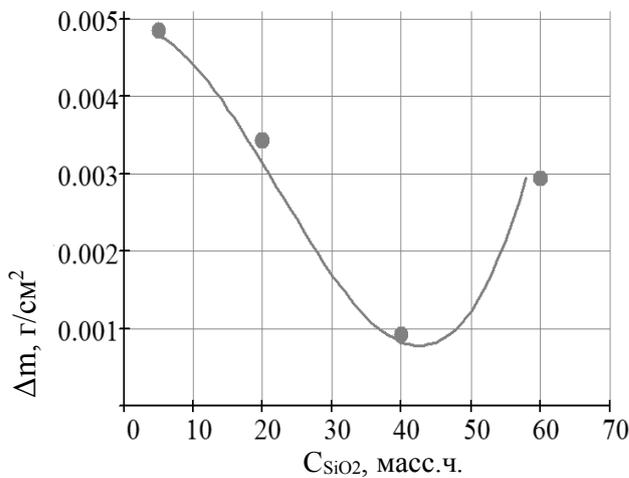


Рис. 5. Коррозионное воздействие продуктов сгорания биомассы на стенки стального фильтра установки для сжигания биотоплива

Дальнейший рост содержания кварцевого песка в покрытии приводил к появлению дефектов в нем в виде многочисленных мелких пор и вследствие этого – к ухудшению химической стойкости. Дополнительное введение в состав покрытий циркона не улучшило упомянутый показатель из-за недостаточной сплошности покрытия.

Лучшей химической стойкостью характеризовалось покрытие У2, содержащее 40 массовых частей песка.

При исследовании прочности сцепления экспериментальных покрытий были получены результаты, приведенные в табл.3.

Как следует из этих данных, наиболее высокой прочностью сцепления, соответствующей баллам 4–5 (по пятибалльной системе) [5], характеризовались стеклокомпозиционные покрытия составов У1 и У2.

Таблица 3. Прочность сцепления экспериментальных покрытий со сталью.

Марка покрытия	Прочность сцепления эмалевого покрытия со сталью, баллы
У0	2-3
У1	4-5
У2	4-5
У3	4
У4	2-3
У5	2

Результаты исследования защитного действия экспериментальных покрытий отражены на рис. 6, из которого видно, что все исследуемые

составы покрытий существенно уменьшили потери стали 3пс при изотермическом нагреве в течение 4х часов. Наиболее эффективное защитное действие было достигнуто при использовании состава У5 на базе эмали У0 + 10 м. ч. SiO₂ и 10 м.ч. ZrSiO₄: потери металла и его угар уменьшились соответственно в 2,5 и 3 раза

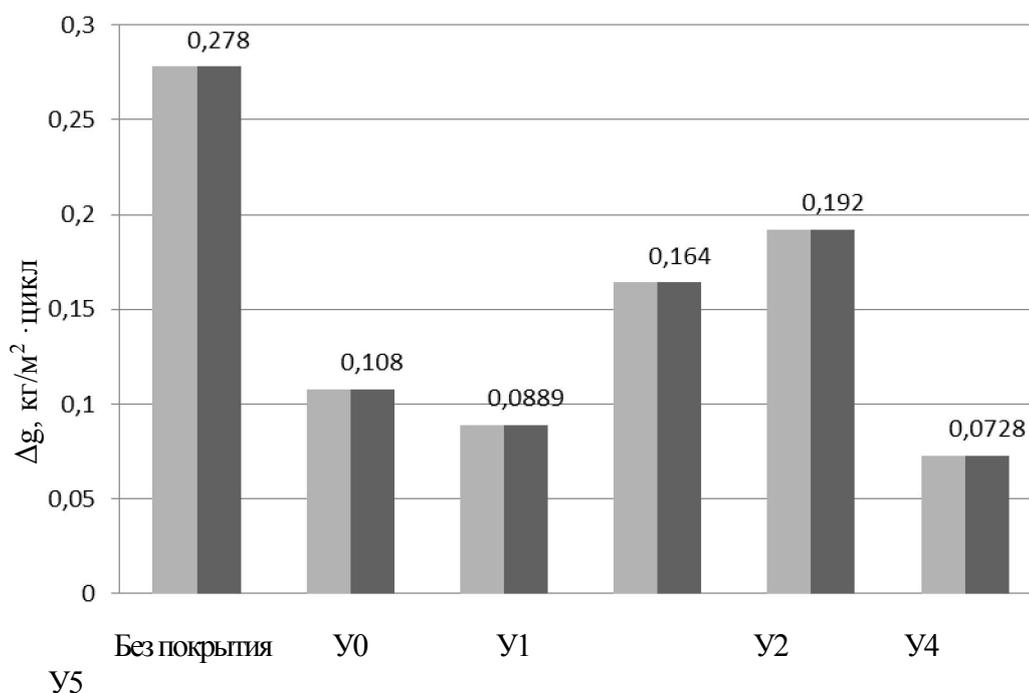


Рис. 6. Потери металла Δg , г/м²·цикл

По комплексу эксплуатационных характеристик: химической стойкости, защитного действия покрытия, а также прочности сцепления со сталью 3пс лучшим был признан состав У2 с добавлением 40 массовых частей кварцевого песка. Он был испытан в условиях работы термokatалитической установки для сжигания мусора. Установлено, что после 14 дней покрытие сохранило свою сплошность и эксплуатационные характеристики.

Выводы. Таким образом, в результате выполнения комплекса исследований получен состав стеклокомпозиционного покрытия на основе щелочборосиликатной фритты типа аппаратурных эмалей и тугоплавкого наполнителя – диоксида кремния, который характеризуется сочетанием повышенных значений кислотостойкости, защитного действия против высокотемпературного окисления трубной стали 3пс и прочности сцепления с металлом. На основании положительных результатов опытно-

промышленных опробований это покрытие может быть рекомендовано для дальнейших испытаний и промышленного внедрения.

Список литературы: 1. *Симоненко А.В.* Изучение экологических показателей функционирования передвижного мусороперерабатывающего комплекса МПК-300. / А.В. Симоненко., А.И. Ровенский, В.Е. Вель, А.М. Губаренко // Сотрудничество для решения проблемы отходов: Матер. VII Международной конференции 7-8 апреля 2010 р. – г. Харьков: ЭкоИнформ, 2010. – С. 120-122. 2. Патент на полезную модель № 88103 РФ МПК F 23 G 5/40. Передвижная мусоросжигательная установка / Остапчук В.Н., Ровенский А.И., № 2009110419 / 22; заявл. 23.03.2009; опубл. 27.10.2009, Бюл. №30. 3. *Аппен А.А.* Температуроустойчивые неорганические покрытия / *Аппен А.А.* – 2-е изд., пер. и доп. – Л.: «Химия», 1976 – 295с. 4. *Певзнер Б.З.* Об использовании температуроустойчивых электроизоляционных покрытий в электрическом аппаратостроении (ЭФА) // Температуроустойчивые покрытия – Л.: Наука, 1985 – С. 211-215 5. Технология эмали и защитных покрытий: Учеб. Пособие / Под ред. *Л.Л. Брагиной, А.П. Зубехина.* – Харьков: НТУ «ХПИ»; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 484 с. 6. *Koch C.* Electrically Conductive Enamel / *C. Koch., E. Voss* // Lectures of 22nd International Enamellers' Congress, 3rd - 7th June 2012, Cologne. P. 41 – 52. 7. ГСТУ 3-17-49-98 Метод випробувань на удар. – К.: Мінпромполітики України, 1998.

Надійшла до редколегії 12.04.14

УДК 666.293

Композиционные покрытия для защиты деталей теплообменников мусоросжигательных установок / Брагина Л.Л., Ровенский О.И., Воронов Г.К., Губаренко А.М., Боровая В.В. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – Х. : НТУ «ХПІ», 2014. – № 16 (1059). – С. 155 – 164. **Бібліогр.:** 7 назв.

Розглянуто особливості утилізації твердих побутових відходів шляхом застосування мобільних сміттєспалювальних установок та проблеми, що виникають при роботі термokatалітичного реактора цих установок. Показано можливість використання склокомпозиційних покриттів для захисту трубчастих деталей теплообмінників від високотемпературної газової корозії. Наведено результати досліджень щодо створення захисних покриттів.

Ключові слова: теплообмінник, побутові відходи, жаростійке склокомпозиційне покриття, тугоплавкий наповнювач, сміттєспалювальна установка.

Features of utilization of solid domestic wastes by using mobile waste-burning facilities and problems that occur during the work of thermocatalytic reactor of these facilities have been considered. Possibility of application of glass-composite coatings for protection of tubular parts of heat exchangers against high-temperature gas corrosion has been shown. Results of the research on creating protective coatings are given.

Key words: heat-exchanger, domestic wastes, heat-resistant glass-composite coating, refractory filler, waste-burning facility.