

КОНФЕРЕНЦИИ СЕМИНАРЫ И МЕРОПРИЯТИЯ

ТРЕТЬЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

РЕКОНСТРУКЦИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ МЕТАЛЛУРГИИ

ПРОДЮСЕРСТВО
И РЕЖИССУРА



27-28 НОЯБРЯ 2007 ГОДА
МОСКВА, ГК "ИЗМАЙЛОВО"

Антикоррозионная защита оборудования травильных отделений металлургических производств: проблемы и перспективы

Зерциков К.Ю., Семенов Ю.В., Ваниев М.А., Товт И.Ю.

ООО "Константа-2"

Одним из этапов технологического цикла производства металлических труб является химическое травление. Основная задача процесса химической обработки заключается в придании изделию конечного товарного вида. Функционирование и производительность участков травления оказывают непосредственное влияние на все производство в целом. Стадия химической обработки предполагает наличие специального емкостного оборудования, подвергающегося воздействию высокоагрессивных сред - горячих растворов неорганических кислот. Применение коррозионно-активных сред такого рода требует обязательной антикоррозионной защиты (АКЗ) данного оборудования. Однако ввиду "экстремального характера" коррозионного воздействия применяемых рабочих сред выбор материалов для АКЗ является довольно трудной технической задачей, что и определяет ее актуальность. В связи с этим, цель данной работы заключалась в изучении возможности повышения качества антикоррозионной защиты и, соответственно, срока службы оборудования травильных производств.

Как правило, участок химической обработки труб состоит из непосредственно травильного отделения и реагентного хозяйства. В таблице 1. представлены основные единицы применяемого оборудования и условия его эксплуатации.

Таблица 1.

Основное оборудование травильных отделений и условия его эксплуатации.

№	Наименование оборудования	Назначение	Тем-ра °C	Состав среды	Характер воздействия коррозионно-активной среды
Основное оборудования участка травления					
1	Ванна травления	Непосредственно процесс травления или расстеклования труб	20-75	HF – 40-60 г/л H ₂ SO ₄ – 120-140 г/л или HF – 40-60 г/л HNO ₃ – 120-140 г/л	Периодический. Высокие механические нагрузки, абразив, давление.
2	Емкость травления	Хранение рабочего раствора кислот	50-75	То же	Постоянный. Высокие нагрузки ударно-вибрационного характера, абразив
3	Емкость пассивации	Хранение рабочего раствора азотной кислоты	То же	HNO ₃ – 120-140 г/л	То же
Основное оборудование реагентного хозяйства					
4	Емкости хранения кислот	Хранение конц. раствора кислот	15-30	Концентрированная плавиковая, серная или азотная кислота	Постоянный
5	Мерники	Приготовление рабочих растворов	15-100	HF – 40-60 г/л H ₂ SO ₄ – 120-140 г/л HNO ₃ – 120-140 г/л	Периодический
6	Емкость отработанных кислот	Отработанные растворы кислот	15-30	То же с повышенным содержанием ионов трехвалентного железа	То же

Применяемые кислоты в сочетании с высокими температурами эксплуатации являются высокоагрессивными агентами: плавиковая кислота характеризуется высокой диффузионной способностью, азотная кислота является сильным окислителем. Смеси применяемых кислот представляют собой растворы средних концентраций, являющихся наиболее сильными кислотными агентами. Данные обстоятельства накладывают существенные ограничения при выборе метода антикоррозионной защиты. В связи с этим, нами была проведена работа по изучению агрессивности и возможности применения известных полимерных материалов с целью определения приоритетных направлений разработки новых антикоррозионных покрытий для защиты оборудования травильных отделений металлургических производств.

Исходя из опыта производства антикоррозионных работ, а также, основываясь на результатах исследований агрессивности и эффективности использования для защиты оборудования ряда применяемых традиционных материалов, нами был сделан вывод, который и определил ход дальнейших исследований, а именно: для защиты оборудования от воздействия вышеуказанных сред необходимо применять покрытия "барьерного" типа, то есть покрытия, в основном, препятствующие проникновению агрессивной среды к защищаемой поверхности. Использование материалов адгезионного или смешанного действия не приемлемо, так как в обоих случаях предполагается диффузия коррозионноактивных компонентов среды к подложке. К антикоррозионным покрытиям "барьерного" типа относятся гуммировочные резины, футеровочные кислотоупорные литучные материалы в комплексе с

Передано в печать 9 авг. 19.01.04 г.

Жуков

непроницаемым подслоем, а также облицовочные листовые пластики. Выполнение антикоррозионных работ перечисленными материалами отличаются не только способом защиты, но и требованиями к конструкции и качеству поверхности защищаемого аппарата, а также условиями его эксплуатации (имеются ввиду воздействия механического характера). Кроме того, сами материалы разделяются по составу и соответствующим свойствам в купе с агрессивностью и антидиффузионной способностью.

Таблица 2.

Основные достоинства и недостатки гуммировочных, футеровочных и облицовочных материалов.

№	Вид материала	Полимерная основа	Достоинства	Недостатки
1	Гуммировочные резины на основе насыщенных карбоцепных каучуков	Этилен-пропиленовый каучук (СКЭПТ), бутилкаучук (БК), хлорбутилкаучук (ХБК)	1. Характеризуются универсальной высокой агрессивностью к средам кислотно-щелочного характера. 2. Стойкость к действию абразива и ударно-механическим деформационным нагрузкам. 3. Теплостойкость. 4. Стойкость к действию окислителей.	1. Повышенные требования к качеству поверхности. 2. Наличие острого пара для вулканизации. 3. Особые требования к конструкции аппаратов. 4. Недостаточная ремонтпригодность.
2	Футеровочные штучные материалы	Углеродистые, фенолформальдегидные смолы	1. Стойкость к механическим нагрузкам и абразиву. 2. Материалы характеризуются стойкостью к плавиковой кислоте.	1. Недостаточная стойкость к деформационным нагрузкам. 2. Проницаемость футеровочных слоев. 3. Отсутствие возможности проверки сплошности непроницаемого подслоя. 4. Низкий предел температуры эксплуатации непроницаемого подслоя. 5. Не стойки к действию азотной кислоты. 6. Высокая стоимость работ в совокупности с недостаточной долговечностью.
3	Облицовочные листовые материалы из пластмасс	Полиэтилен Полипропилен	1. Достаточно высокая агрессивность. 2. Хорошая формуемость и способность к сварке прутком. 3. Ремонтпригодность. 3. Трещиностойкость.	1. Низкая теплостойкость. 2. Не стойки к действию окислительных сред.
		ПВХ	То же п. 1-3 3. Стойкость к действию агрессивных сред окислительного характера.	1. Низкий температурный предел эксплуатации. 2. Недостаточная ударостойкость. 3. Не возможность реализации сварки методом экструзии.
		Фторопласт Ф-2М	То же	1. Высокие требования к квалификации сварщика пластмасс. 2. Значительно высокая стоимость материалов по сравнению с другими пластиками

Как видно из таблицы 2, основными проблемами при проектировании защитных футеровочных покрытий являются их низкая ударная прочность и трещиностойкость и стойкость к высоким обратимым деформациям. Не возможность их использования в некоторых конструкциях аппаратов, низкая производительность труда и высокая стоимость материалов. Кроме того, углеродистые штучные материалы нельзя использовать для антикоррозионной защиты от воздействия азотной кислоты. Прекрасной альтернативой могут выступить облицовочные пластиковые материалы. Это обусловлено их превосходством над футеровкой по ряду эксплуатационных и технологических характеристик. Нами разработана технология облицовки крупногабаритных емкостей листовыми пластиками, включающая

анализ напряженно-деформированного состояния конструкции облицовки и учет температурно-деформационного воздействия в процессе эксплуатации. Анализ сроков службы объектов защищенных методом футеровки и изготовлением пластиковых вкладышей показал высокую эффективность пластиковых покрытий. Например, срок службы емкости хранения плавиковой кислоты защищенной углеродистыми штучными материалами составил всего два года. Такая же емкость, АКЗ которой выполнено полипропиленовым вкладышем успешно эксплуатируется уже 3 года. Эксплуатация футерованных полиэтиленом труб для транспортирования этой же кислоты достигла уже 6 лет. По сравнению с футеровкой штучными материалами облицовка пластиком характеризуется низкой стоимостью. Процесс выполнения АКЗ менее трудоемок и высокопроизводителен, что способствует значительному снижению стоимости выполняемых работ в совокупности с хорошим качеством защиты. Однако наиболее предпочтительным методом антикоррозионной защиты оборудования непосредственно самих травильных отделений является гуммирование резиной на основе насыщенных карбоцепных каучуков. Это определяется стойкостью данных материалов к высоким обратимым деформациям, механическому и абразивному воздействию, а также универсальной стойкостью к средам кислотного- и щелочного характера в том числе и к окислителям.

Учитывая доступность, более высокие упруго-прочностные свойства, а также способность к низкотемпературной вулканизации нами в качестве исходной была выбрана марка гуммировочной резины на основе каучука СКЭПТ - 51-1632. Испытания на агрессивностойкость показали снижение физико-механических характеристик, низкие антидиффузионные свойства, что по ГОСТ 12020-72 характеризуется как неудовлетворительная стойкость. Кроме того, резины на основе СКЭПТ характеризуются невысокой адгезией к металлу. Полученные результаты, связаны, очевидно, с природой вулканизирующей группы, а именно, серная, и, соответственно, с химическим строением поперечных вулканизационных связей (ди- и полисульфиды), которые характеризуются низкой агрессивной и теплостойкостью. В связи с этим, изучали влияние природы вулканизирующей группы на антикоррозионные свойства резины на основе каучука СКЭПТ, а также исследовали возможность модификации уже существующей рецептуры с целью повышения ее агрессивностойкости. Были испытаны вулканизаты СКЭПТ перекисного и смоляного типа. Результаты представлены в таблице 3. Как видно из таблицы наибольшему разрушению подвержены резины, полученные в результате серной вулканизации. Наилучшими свойствами характеризуются смоляные вулканизаты. Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследования агрессивностойкости методом набухания (рис 1)

Таблица 3.

Влияние природы вулканизирующей группы на агрессивностойкость резин на основе СКЭПТ к азотно-плавиковому раствору (ГОСТ 9.030-74 метод В).

№	Тип вулканизации	Упруго-прочностные свойства до испытаний		Упруго-прочностные свойства после испытаний		Изменение упруго-прочностных свойств, % (ГОСТ 12020-72)	
		Прочность, МПа	Отн. удлинение, %	Прочность, МПа	Отн. удлинение, %	Прочность	Отн. удл-ие
1	Серная	16,1	310	13,9	260	13,7	16,1
2	Смоляная	10,5	210	10,4	200	1,0	4,8
3	Пероксидная	15,0	310	13,9	290	7,3	6,5
4	Серная + смоляная	4,4	250	4,3	230	2,3	8
5	Серная с полимерным модификатором	11,2	380	10,9	350	2,7	8

В результате проведенных исследований установлено, что стойкость гуммировочных резин на основе СКЭПТ к действию агрессивных сред в значительной степени зависит от природы вулканизирующей группы, которая определяет густоту (параметры) вулканизационной сетки и, следовательно, антидиффузионные свойства.

В процессе разработки данных материалов нами были проведены работы по антикоррозионной защите емкостей травления труб нержавеющей стали ТПЦ-2 ОАО "ВТЗ" гуммировочными резиной на основе этилен-пропиленового каучука. В ходе эксплуатации было выявлено, что, не смотря на значительное превосходство по агрессивностойкости модифицированной резины перед известной композицией (51-1632) срок службы покрытия составил всего 1,5 года, что не соответствует современным требованиям к срокам службы антикоррозионных покрытий. Причем процесс разрушения резины начался в первые месяцы эксплуатации: поверхность резины начала постепенно осмолиться.

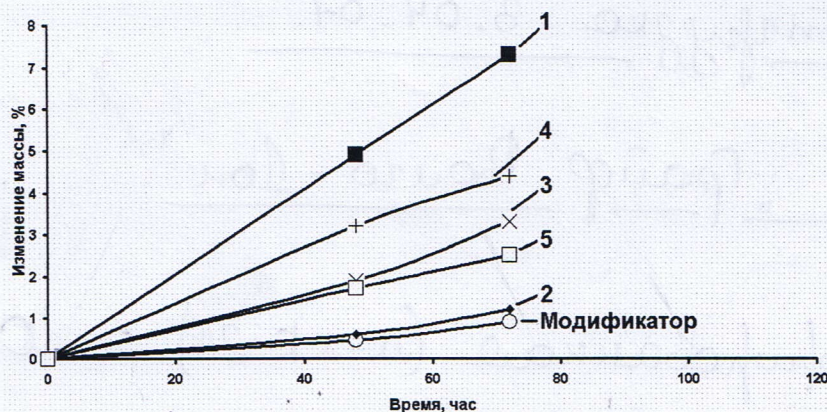


Рис. 1. Агрессивностойкость резин к действию агрессивной среды (азотно-плавиковый раствор) по ГОСТ 9.030-74 метод А. (Обозначения кривых соответствуют порядковым номерам табл. 3).

Процесс смоляной вулканизации предполагает наличие хлорсодержащих активаторов, в частности, органических хлорсодержащих соединений в купе с оксидом цинка или солей хлоридов некоторых металлов. Наилучшими свойствами по агрессивностойкости характеризуются резины, полученные в присутствии активаторов первого типа. Как показали испытания, процесс вулканизации в присутствии хлорорганических соединений протекает крайне медленно, что в реальных условиях производства (вулканизация паром) не позволяет получить материал с высокими физико-механическими и защитными свойствами. Несмотря на хорошую агрессивностойкость полученные антикоррозионные покрытия не соответствуют требованиям к физико-механическим характеристикам, предъявляемым к гуммировочным покрытиям, эксплуатирующимся в жестких условиях под действием механических нагрузок. Данные предположения были подтверждены на практике. В первое время эксплуатации произошло разрушение антикоррозионного покрытия в местах механического воздействия: фланцы соединительных патрубков, а также несущие конструкции, на которых осуществляется непосредственно процесс травления. После гарантийного ремонта ванна травления продолжает эксплуатироваться уже в течение 1,5 лет без видимых следов разрушения. Замена активаторов вулканизации на хлориды металлов способствовала устранению данного недостатка. Как показали испытания, полученные материалы характеризуются более высокой скоростью вулканизации, а вулканизаты обладают достаточно высокими упруго-прочностными показателями. Таким образом, получена резиновая смесь, значительно превосходящая по свойствам серийно производимую. Разработанная резина (№2 табл. 3) была применена в качестве антикоррозионного покрытия емкости пассивации. Срок эксплуатации на сегодняшний день составил 6 месяцев. Промежуточный осмотр показал высокую эффективность покрытия.

Несмотря на достигнутые некоторые успехи в области разработки гуммировочных резин на основе этилен-пропиленового каучука, применение этих материалов ограничено и, как показал технико-экономический анализ, не целесообразно. Это предопределено совокупностью как технологических, так и технических причин. Кроме того, ожидаемый срок эксплуатации составляет 2 года, что недостаточно с позиции современных требований к срокам службы антикоррозионных покрытий.

В связи с этим нами была проведена дальнейшая работа по разработке гуммировочных материалов, соответствующих не только эксплуатационным, но и технологическим требованиям. В качестве основы использовали другие насыщенные каучуки специального назначения – бутил- и хлорбутилкаучук. Резины на их основе также характеризуются высокими показателями агрессивности и теплостойкости, достаточными упруго-прочностными свойствами, а наличие атома хлора в основной цепи каучука ХБК способствует увеличению адгезии к металлическим субстратам и вулканизирующей способности под действием агентов различной природы. Поэтому материалы на основе хлорбутилкаучука характеризуются наилучшими технологическими и эксплуатационными свойствами по сравнению со СКЭПТ и БК (табл. 4). Проведенные исследования по разработке рецептур резин на основе ХБК показали, что:

- природа вулканизирующей группы также влияет на антидиффузионные свойства эластомеров, но в меньшей степени, чем у резин на основе СКЭПТ;
- степень набухания в азотно-плавиковом растворе при повышенной температуре ниже аналогичным резинам из СКЭПТ в 3 раза, что переводит хлорбутилкаучуковые композиции в разряд перспективных агрессивностойких гуммировочных материалов;
- относительно не высокая вязкость, пластичность и достаточная когезионная прочность ХБК позволяют получать резиновые смеси с хорошими технологическими свойствами;
- клея на основе хлорбутилкаучука характеризуются хорошей клейкостью и адгезией к металлическим субстратам.

Это позволило разработать резиновую смесь с хорошими технологическими и эксплуатационными свойствами, соответствующими всем требованиям к листовым гуммировочным резинам. Результаты лабораторных и полупромышленных испытаний показали высокую антикоррозионную эффективность этой

Передано по ФАКСу в 10⁴³ 200 02.04.07г. *Григорьев*

композиции. В данный момент фирмой "Константа-2" проводятся работы по АКЗ емкости травления, эксплуатирующейся в условиях воздействия азотно-плавикового раствора при температуре 70-80⁰С.

Таблица 4.

Таблица сравнения свойств гуммировочных резин на основе насыщенных карбоцепных каучуков.

№	Наименование показателя	Тип каучуковой основы резины		
		СКЭПТ	БК	ХБК
	Прочность, МПа	8,2	5,3	8,4
	Относительное удлинение, %	210	470	290
	Твердость Шор А, усл. ед.	60-65	50-55	65-70
	Адгезия к металлу (Ст. 3), Н/м	1,6	1,4	2,9
	Способность к вулканизации паром при температуре 110-120 ⁰ С	Хорошая	Плохая	Отличная
	Вязкость по Муни при 100 ⁰ С, усл. ед.	79	53	67
	Степень набухания в азотно-плавиковом растворе при тем-ре 75 ⁰ С (время экспозиции 500 часов),%	13,6	2,4	2,6
	Ожидаемый срок службы покрытия	2 года	2-3 года	Не менее 3-х лет

Дальнейшие исследования направлены на увеличение сроков службы покрытия, механизацию процессов его нанесения, с целью исключения влияния человеческого фактора на качество гуммировки, разработку ремонтных материалов и составов. Одним из приоритетных направлений на сегодняшний день является разработка жидких гуммировочных материалов способных наносится из раствора и вулканизоваться на холоду. В этом направлении ООО "Константа-2" разработала серию новых материалов "Констакор – ТЭП", представляющих собой структурированные при комнатной температуре термоэластопласты. Вулканизаты покрытий ни в чем не уступают по свойствам гуммировочным резинам и являются их альтернативой .

Таким образом, современные тенденции развития техники антикоррозионной защиты оборудования от воздействия высокоагрессивных сред предполагают внедрение новых материалов и технологий, которые будут способствовать усовершенствованию старых проверенных методов выполнения антикоррозионных работ.