

Сергей НЕСТЕРЕНКО, Леонид БАННИКОВ

КОРРОЗИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ОБОРУДОВАНИЯ В КАМЕННОУГОЛЬНОМ ПОГЛОТИТЕЛЬНОМ МАСЛЕ

*Харьковский национальный университет городского хозяйства имени А.Н. Бекетова
ул. Маршала Бажанова, 17, г. Харьков, 61002. E-mail: nester.hnamg@gmail.com
ГП "УХИН"
ул. Веснина, 7, г. Харьков, 61023*

Sergey NESTERENKO, Leonid BANNIKOV

CORROSION OF CONSTRUCTION MATERIALS COAL-TAR WASH OILS EQUIPMENT

*O.M. Beketov National University of Urban Economy
17, Marshal Bazhanov Str., Kharkiv, 61002, Ukraine. E-mail: nester.hnamg@gmail.com
SE "UKHIN"
7, Vesnina Str., Kharkiv, 61023, Ukraine*

ABSTRACT

Corrosion activity of coal-tar wash oils was investigated. An electrochemical method for evaluating the corrosive activity of oils with respect to carbon steel has been proposed and developed. The main sources of absorbents contamination by corrosion-active impurities were established. The contamination of the oils was assessed using the breakdown voltage. The obtained data completely correlated with the analytical control of the absorbing oils. Gravimetric measurements of the corrosive activity of process media in operating equipment had shown that the most stable structural materials in the distillation compartment were molybdenum-containing alloyed steels. The quantitative criteria for the selection of washing waters for refining oils were proposed.

KEY WORDS: *coal wash oil, corrosion activity, corrosion rate, corrosion cracking, breakdown voltage, structural materials.*

В настоящее время установилась тенденция по замене низкопроизводительного и металлоемкого морально устаревшего оборудования бензольного отделения на компактные высокоинтенсивные аппараты, требующие применения современных материалов и методов защиты металлов от коррозии [1]. На многих предприятиях происходит замена парового нагрева насыщенного масла на огневой, модернизация скрубберов с установкой гофрированной насадки из тонколистовых материалов, замена теплообменного и конденсационного оборудования на спиральные и пластинчатые аппараты. Учитывая вышеизложенное, были продолжены исследования по выяснению максимально допустимых концентраций агрессивных компонентов в масле и способов их снижения технологическими приемами.

В данной статье предусматривается выявить роль технологических факторов на коррозионную активность поглотительного масла и уточнить рекомендации по выбору конструкционных материалов для оборудования бензольных отделений в современных условиях.

Известно, что коррозионная активность масла определяется наличием в его составе агрессивных компонентов (хлоридов, роданидов, H_2S , HCN , комплексов азотсодержащих оснований) [2]. Для оценки их количества использовали аналитические, электрохимические методики, а анализу подвергались водные вытяжки масел (1:10). Водные вытяжки из поглотительного масла готовили следующим образом: к 10 г навески поглотительного масла прибавляли 100 ml дистиллированной воды и кипятили в течение 0,5 h с обратным холодильником, после этого водную вытяжку фильтровали через бумажный фильтр.

Электрохимические коррозионные лабораторные исследования проводили на базе построения поляризационных кривых, полученных при измерениях в трехэлектродной ячейке с

разделенными электродными пространствами. В качестве агрессивной среды использовали водную вытяжку с поглотительного масла. Температуру раствора при измерениях поддерживали с помощью термостата U-10 на уровне 50°C. Плотность коррозионного тока пропорциональна скорости коррозии металла в исследуемой среде, которую определяли экстраполяцией Тафелевских участков на полученных поляризационных кривых до значения потенциала свободной коррозии. Скорость коррозии металла в исследуемом растворе определяли по формуле:

$$K_m = \frac{i \cdot A}{n \cdot 2,68 \cdot 10^{-2}}, \text{ g/m}^2 \cdot \text{h} \quad (1),$$

где: A – атомная масса железа; n – число электронов, которые принимают участие в электрохимической реакции; i – плотность тока коррозии, A/cm^2 .

Результаты исследований коррозионной активности масел для некоторых предприятий, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристика водных вытяжек поглотительного масла
Table 1. Characteristics of aqueous extracts of the absorption oil

№	Показатели	Предприятия			
		ПАО «АМКР»	ПрАО «ЕКХЗ»	ПАО «ЯКХЗ»	ПАО «Алчевсккокс»
1	Скорость коррозии Ст.3, $\text{g/m}^2 \times \text{час}$, при 50 °С	0,786	1,060	0,251...0,740	0,053...0,243
2	рН водной вытяжки	5,0...5,1	4,8	5,7...7,6	6,7...7,2
3	Электропроводность, $\mu\text{S/cm}$	268...297	719	155...185	61...89
4	Содержание хлоридов, mg/l	281...319	461	152...197	120...160
5	Цикл КГХ	Закрытый	Закрытый	Закрытый	Открытый
6	Тип КГХ	Непосредственного действия	Спиральный «Альфа Лаваль»	Непосредственного действия	Непосредственного действия

Анализ данных табл. 1 показывает, что коррозионная активность водных вытяжек масел различных заводов зависит от рН и солесодержания (рис. 1).

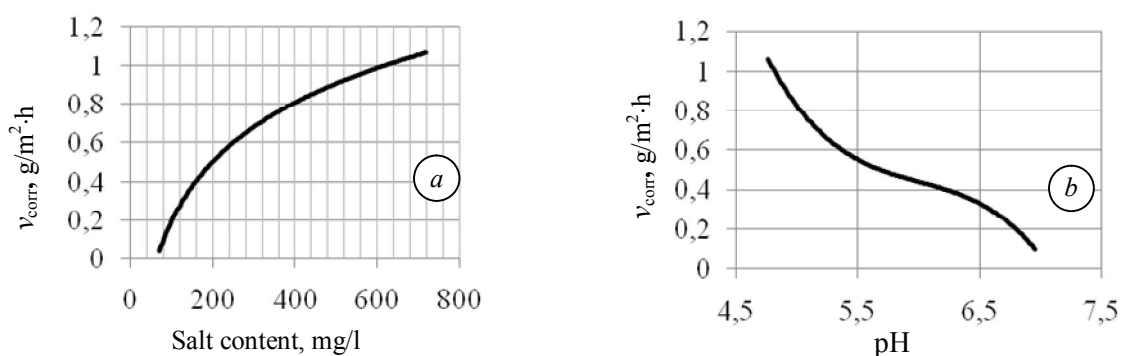


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии Ст.3 в водных вытяжках рабочего масла от солесодержания (a) и рН среды (b), установленная для различных предприятий.

Fig. 1. Corrosion rate of St.3 in the aqueous extracts of the working oil from salt content (a) and pH of the medium (b), established for various enterprises.

Таким образом, использование показателя “коррозионная активность водных вытяжек” отражает природу коррозионных процессов в неводных средах. Так как агрессивные компоненты масла хорошо растворимы в воде, то до закрытия цикла конечный холодильник,

кроме выполнения своих основных функций по охлаждению коксового газа, играл роль последнего барьера для коррозионных компонентов перед бензольным отделением.

Влияние проскоков аммиака, как хемосорбента кислых агрессивных компонентов, иллюстрируется на рис. 2. Проскоки аммиака после сульфатного отделения приводят к резкому увеличению содержания солей аммония в сепараторной воде и масле бензольной установки.

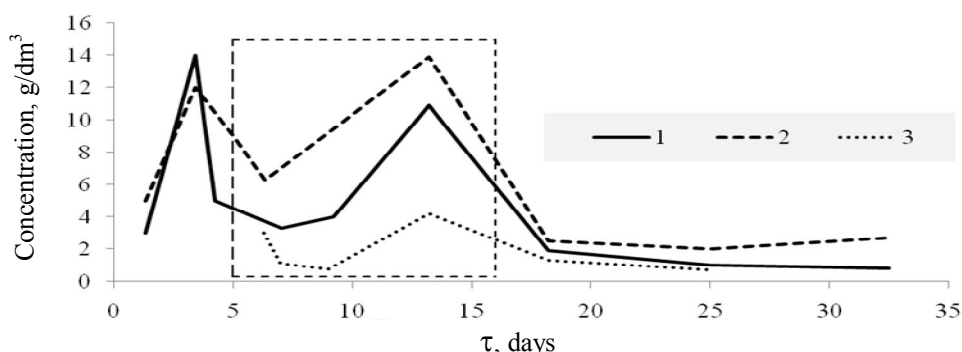


Рис. 2. Зависимость между содержанием аммиака и сероводорода в сепараторной воде и воде конечного холодильника 1 – NH₃ в сепараторной воде бензольного отделения; 2 – H₂S в сепараторной воде бензольного отделения; 3 – NH₃ в воде конечного охлаждения газа.

Fig. 2. Ammonia and hydrogen sulfide content in the separator water and water of the final cooler: 1 – NH₃ in the separator water of the benzene unit; 2 – H₂S in the separator water of the benzene unit; 3 – NH₃ in the water of the final gas cooling.

Бессистемные промывки теплообменного оборудования от отложений нафталина неотстоявшейся смолой приводят к увеличению концентрации хлористого аммония в цикле воды КГХ до 4000...6000 mg/l, что при наличии брызгоуноса обуславливает накопление солей в работающем масле. Как известно, хлористый аммоний легко сублимируется, и поступает в бензольный скруббер, вызывая язвенную коррозию насадки (скорость коррозии алюминиевого сплава – 3...4 mm/year при язвенном характере разрушений). Для уменьшения поступления хлоридов в бензольное отделение рекомендуется промывку КГХ проводить, подавая отстоявшуюся смолу в среднюю часть холодильника.

Загрязненность работающего поглотительного масла оценивали по анализам водных вытяжек (табл. 1), а также по пробивному напряжению и плотности тока пробоя (рис. 3).

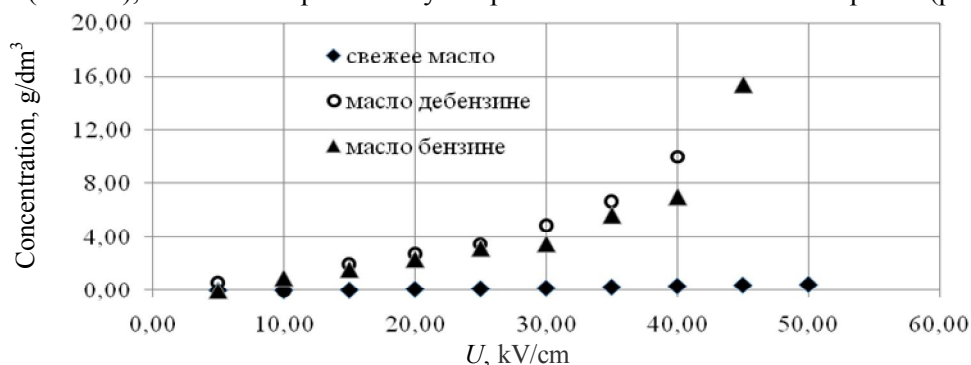


Рис. 3. Зависимость плотности тока пробоя mA/cm² от пробивного напряжения (кВ/см) для каменноугольных поглотительных масел ПАО “АМКР” при температуре 30°C.

Fig. 3. Breakdown current density, mA/cm², and breakdown voltage (kV/cm) for coal tar absorbing oils PJSC “AMKR” at a temperature of 30°C.

Пробивное напряжение является важнейшим показателем качества масла, которое характеризует способность жидкого диэлектрика выдерживать электрическое напряжение без пробоя. Определение значений пробивного напряжения по ГОСТ 6581–75 зависит от температуры испытуемого масла. Величина электрической прочности показывает степень увлажнения масла и наличие солевых примесей. Электрическая прочность снижается за счет присутствия в масле механических примесей, в том числе мельчайших волокнистых и углеродных веществ, они образуют проводящие мостики между электродами сосуда-

разрядника и служат причиной резкого спада электрической прочности масла. Отмечено, что пробивное напряжение для образцов работающего масла значительно ниже (40 kV/cm), чем для образцов свежего масла (не бывшего в соприкосновении с коксовым газом) больше 60 kV/cm.

Измерения спектральных характеристик импеданса осуществляли при варьировании температуры в следующих системах: “Pt/масло дебензине/Pt”, “Ст.3/масло дебензине/Ст.3”.

Спектральные характеристики импеданса измеряли с помощью разработанного квазиуравновешенного моста [3] в диапазоне частот $1 \cdot 10^2 \dots 1 \cdot 10^5$ Hz. В ходе измерений для серии частот находили модуль импеданса Z по эталонному сопротивлению и угол сдвига фаз σ по параметрам фигуры Лиссажу. Импедансные спектры для масла дебензине были сняты при различной температуре 25...140°C, коррозионная активность масла при изменении температуры с 25 по 140°C увеличивается в 15 раз.

Анализ данных по количеству солевых примесей, приведенных в табл. 1 показывает, что их основным источником является контакт поглотительного масла с коксовым газом, а также унос брызг солевых вод из КГХ. Отмечено, что при открытом цикле КГХ (ПАО “Алчевсккокс”) количество солевых загрязнителей в поглотительном масле значительно меньше (содержание хлоридов составляет 120...160 mg/l) против количества хлоридов в масле ПрАО “ЕКХЗ”, где используется закрытый цикл охлаждения КГХ с применением спирального теплообменника “Альфа Лаваль”.

В бензольных отделениях подвергаются разрушению преимущественно аппараты дистилляционного отделения, в которых рабочими средами является горячее каменноугольное масло и его пары в процессе отгонки бензольных углеводородов, а именно: дистилляционные колонны и регенераторы, змеевики печей и паровые подогреватели, теплообменники и холодильники масла, дефлегматоры в нижней части, трубопроводы горячего масла и паров. С целью определения стойкости конструкционных материалов в средах бензольных отделений были проведены коррозионные испытания образцов сталей и некоторых сплавов в решофере бензольного отделения и в трубопроводе паров после дистилляционной колонны.

Коррозионная активность горячего работающего масла достаточно высокая и находится на уровне 0,6...2,8 mm/year по отношению к углеродистой стали Ст.3. Этот показатель достаточно высокий, и может привести к коррозионным разрушениям оборудования (в случае нержавеющей стали к коррозионному растрескиванию), как показано на рис. 3–5.

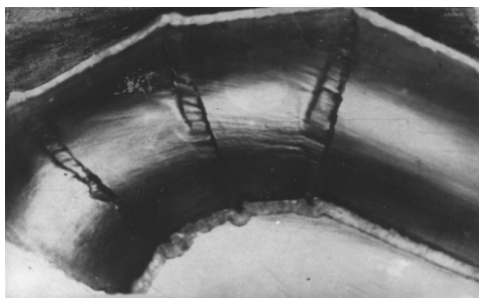


Рис. 3. Коррозионные разрушения трубы из стали 12X18H10T линии подачи горячего масла

Fig. 3. Corrosion damage of the pipe made of 12X18H10T steel for hot oil supply lines.

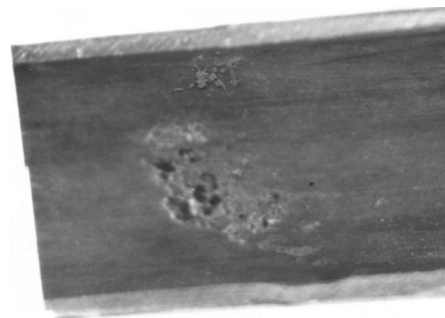


Рис. 4. Коррозионные сквозные разрушения трубы из стали 12X18H10T подачи горячего масла.

Fig. 4. Corrosion pitting destruction of 12X18H10T steel for hot oil pipe.

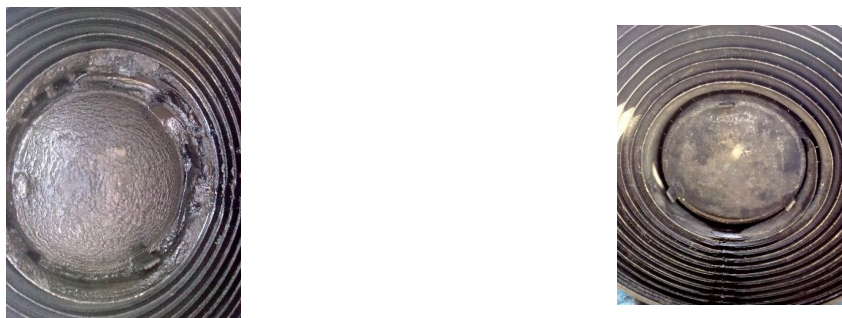


Рис. 5. Коррозионное растрескивание спирального теплообменника “масло–масло” из стали AISI 304 после эксплуатации в течении 2 лет.

Fig. 5. Corrosion cracking of the spiral heat exchanger “oil-oil” from steel AISI 304 after operation for 2 years.

Очевидно, что при таких скоростях разрушения углеродистые стали нецелесообразно использовать для изготовления аппаратов дистилляционного отделения. Стали 08X17T, 08X22Н6Т, и даже сталь 12X18Н10Т в масле высокой агрессивности корродируют со средней скоростью 0,009; 0,0014 и 0,0019 mm/year соответственно. При высоком содержании хлоридов (выше 300 mg/dm³) наблюдается их локальное разрушение (рис. 3–5).

ВЫВОДЫ

1. Работающее горячее каменноугольное поглотительное масло обладает высокой коррозионной активностью, особенно опасным проявлением этого является коррозионное растрескивание легированных сталей, применяемых в современных спиральных теплообменниках.

2. Разработана электрохимическая методика оценки коррозионной активности масла по величине токов растворения углеродистой стали в водных вытяжках из работающего поглотительного масла.

3. Показано, что загрязненность каменноугольного поглотительного масла можно оценивать, наряду с химическим анализом, с помощью значений пробивного напряжения по ГОСТ 6581-75.

4. Гравиметрические коррозионные испытания показывают, что наиболее стойкими сталями в указанных средах являются стали 08X18Н10Т (AISI304) и стали, содержащие молибден 10X17Н13М2Т (AISI316), а для изготовления пластинчатых и спиральных теплообменников - SMO-254.

5. На заводах, эксплуатирующих закрытые циклы КГХ, необходимо для уменьшения коррозионного воздействия поглотительного масла, внедрять мероприятия по его промывке, а также по интенсивной регенерации каменноугольного масла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Опыт освоения и эксплуатации закрытого цикла конечного охлаждения коксового газа на коксохимическом производстве ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» / И.В. Белошапка, С.И. Зоря, Н.В. Мукина, М.А. Иваник, Е.Т. Ковалев, Л.П. Банников // Углекислотный журнал. 2009. № 5–6. С. 55–59.
2. Лазорин С.Н., Стеценко Е.Я. Производство сырого бензола. Киев: Техника, 1969. 224 с.
3. Нестеренко С.В., Джелали В.В. Образование полупроводниковой наноструктуры на поверхности аустенитной стали // Физическая инженерия поверхности. 2007. Т. 5, № 3–4. С. 228–237.