

В. А. Борисенко, В. А. Левченко, Ю. Я. Нихаенко,  
Т. П. Горобинская

## **КОРРОЗИЯ В УСЛОВИЯХ ПРОИЗВОДСТВ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ**

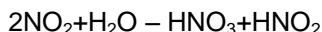
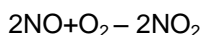
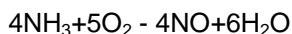
В работе приведены результаты исследования нержавеющей аустенитных и аустенитно-ферритных сталей с анализом характера коррозии и причин разрушения аппаратов производства слабой азотной кислоты.

В условиях производств концентрированной азотной кислоты на примере хранилища приведены почти все виды коррозионного разрушения алюминия марки АД0, которые встречаются в теории коррозии.

Производство азотной кислоты является одно из основных в отрасли химической промышленности, так как его продукция является сырьем для получения азотных удобрений, красителей, технических нитратов и других продуктов.

Существует несколько методов получения разбавленной азотной кислоты, но в последнее время наиболее распространенной явилась схема производства под давлением 7,3 ат.[ 1 ]

Принципиально производство состоит из двух стадий: окисление аммиака в окись азота кислородом воздуха в присутствии платино - родиевого катализатора, и окисление окиси азота в высшие окислы и абсорбция их водой с получением 50 – 57% азотной кислоты по следующим реакциям:



Для основных аппаратов производства слабой азотной кислоты применяются в основном нержавеющие Cr – Ni стали: 10X18H10T (или другие вариации этой стали), заменители 06X22H6T, 08X18Г8Н2Т (двухфазные). Достаточной коррозионной стойкостью обладают хромистые стали 10X13, 08X17Т, 10X25Т (но проблема их сварки), титан; высокую коррозионную стойкость имеют цирконий и ниобий. Особое место отводится алюминию, который был незаменим как стакан (сосуд) в реакторе крепкой  $\text{HNO}_3$ , но все проблемы были со сварными соединениями.

Порядка 30 лет институт занимался материалами и проблемами слабой  $\text{HNO}_3$ , хотя отдельные работы были связаны и с концентрированной  $\text{HNO}_3$ .

После 10–15 лет эксплуатации в колоннах абсорбции появилась интенсивная межкристаллитная коррозия (МКК) в днищах из стали 12X18H10T по зоне max деформации. На химпредприятии г. Навои после 8 лет МКК была сквозной при толщине 12 мм. Стал вопрос демонтажа колонн и приварки новых днищ. Нами была разработана технология ремонта сваркой и эту проблему закрыли на химических предприятиях г.г. Северодонецка, Горловки, Невинномысска, Кемерово, Новгорода, Навои и др.

Проведенными нами исследования влияния деформации на коррозию Cr – Ni сталей на штампованных донышках из стали 03X18H11 показали, что вследствие выпадения карбидов при штамповке, которая выполняется при нагреве выше 1100 °С, эта сталь подвержена МКК при деформации даже 5%. В стали 10X18H10Т глубина МКК на порядок выше при более значительной величине общей коррозии.

В 70<sup>е</sup> годы возникла проблема никеля и разработаны аустенитно-ферритные стали заменители традиционной стали X18H10Т, в которых было снижено содержание Ni за счет увеличения %-содержания Cr или добавки Mn.

Они широко применяются для аппаратов многих производств (аммиачной селитры и азотной кислоты). Кстати, первые аппараты из стали 08X21H5Т (ЭП-53) были изготовлены в котельном цехе РМЗ СПО «Азот» (1963 г.) с поставкой стали из завода «Электросталь». Параллельно шли коррозионные испытания, отработка технологии сварки.

Сталь ЭП-53 была рекомендована к применению в условиях производства HNO<sub>3</sub> до температуры 350°С. В Горловке в 1979 году было введено в эксплуатацию новое производство азотной кислоты давлением 7,5 ата, где были новые конструкции аппаратов и новые материалы в том числе сталь 08X21H5Т, 08X18Г8Н2Т и др.

А в 1981 году произошло разрушение смесителя с фильтром из аустенитно-ферритной стали 08X18Г8Н2Т.

Но как показали исследования причиной разрушения смесителя (условия работы: газообразный аммиак и аммиачно-воздушная смесь, рабочая температура до 250° С, давление- 0,8 МПа) явилась аварийная ситуация с возгоранием аммиачно - воздушной смеси внутри аппарата. При этом произошёл перегрев стенки до температуры 800-850°С и пластическая деформация металла от рабочего давления с толщины стенки 10 мм до толщины 2-3 мм в месте разрыва, который располагался на стыке цилиндрической и конической частей аппарата на длине 680 мм с раскрытием шириной 190 мм.

Аппарат отремонтирован по разработанной технологии с заменой деформированных участков цилиндрической и конической его частей.

В 1984 году при пневматическом испытании (Р= 2 атм) произошло хрупкое разрушение окислителя из стали ЭП-53.

При исследованиях установлено, что после 5 лет эксплуатации эта сталь при рабочей температуре 290-310°С полностью стала хрупкой. Ударная вязкость образцов, вырезанных из этого аппарата, была равной 0,5-1,0 кгс\*м/см<sup>2</sup>.

Все производства азотной кислоты Украины и бывшего Советского Союза были построены в 70-80 годы прошлого столетия и поэтому оборудование выработало 35-40 лет и более, а все стали и сплавы имеют склонность к старению и деградации. И они имеют уже другое структурное состояние.

К примеру: аустенитные нержавеющие стали при определенных условиях могут иметь превращение аустенита в  $\gamma$  - фазу, выделять  $\sigma$  - фазу и даже аустенит превращается в мартенсит (последнее мы наблюдали в условиях низких температур - производство разделения воздуха).

Сталь 03X17H147M3 по всем литературным источникам не склонна к МКК и коррозионному растрескиванию. Но как показал наш опыт по исследованию футеровки колонны синтеза карбамида через 20 лет есть и МКК и КР сварных соединений.

Известно [1,2,3], что основной металл алюминия и его сплавов и их сварные соединения в 98% HNO<sub>3</sub> подвержены МКК (рис. 1) , подвержены

неравномерной общей ножевой коррозии в зоне термического влияния и расслаивающейся коррозии межкристаллитного типа (рис. 2).

Коррозионная стойкость Al в  $\text{HNO}_3$  сильно зависит от его чистоты, концентрации кислоты и температуры. Особенно вредны примеси в Al железа и меди. Так в концентрированной  $\text{HNO}_3$  (концентрация выше 90%) скорость коррозии Al ( $V_{\text{кор}}$ ) при  $20^\circ\text{C}$  не превышает  $0,001\text{мм/год}$ . В  $\text{HNO}_3$  с концентрацией до 70% при  $20^\circ\text{C}$   $V_{\text{кор}} \leq 0,25 \div 5,8 \text{ мм/год}$ , а при температуре  $60^\circ\text{C}$   $V_{\text{кор}} \geq 10\text{мм/год}$  (рис. 3).

На одном из предприятий химической промышленности длительное время эксплуатируются хранилища  $\text{HNO}_3$ , изготовленные из Al марки АД0 (химический состав: Al-99,50%; Fe-0.3%; Si-0.3%; Cu-0.02%; Mn- 0.025%). Хранилища  $\text{HNO}_3$  объемом  $100 \text{ м}^3$  с толщиной стенки 16-20 мм работают при температуре окружающей среды ( $-30 \div +40^\circ\text{C}$ ).

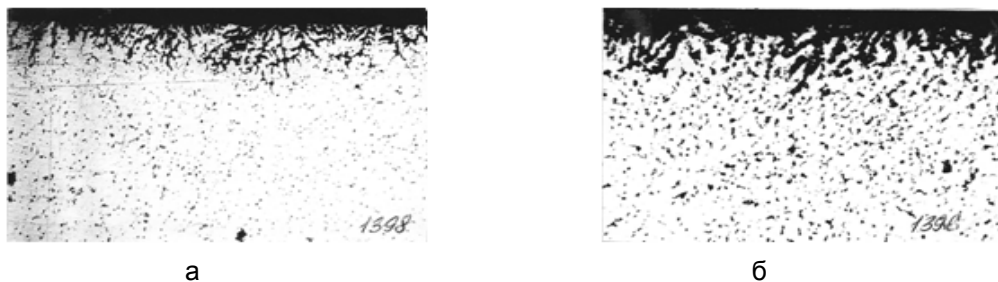


Рис. 1. Межкристаллитная коррозия сплава AlMg3 в 98%  $\text{HNO}_3$  при  $25^\circ\text{C}$ .  
а – основной металл, x 200; б – сварной шов, x 100.



Рис. 2. Расслаивающая коррозия сплава AlMg6 в  $\text{HNO}_3$  при  $25^\circ\text{C}$ , x 200.

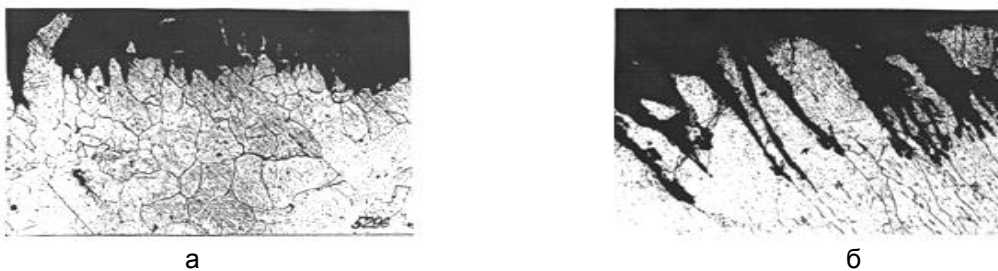


Рис. 3. МКК алюминия марки АД0 в 50%  $\text{HNO}_3$  при  $80^\circ\text{C}$ .  
а – основной металл, x 100; б – сварной шов, x 100.

В хранилища заливается 98%  $\text{HNO}_3$ . Процесс заливки периодический, по мере расходования кислоты остается некоторое ее количество с концентрацией 98% (полное освобождение хранилищ невозможно, так как отгрузка кислоты происходит через верхний штуцер с помощью насоса). Отсутствие полной герметичности хранилищ допускает возможность попадания атмосферной влаги

внутри, а это приводит к уменьшению концентрации азотной кислоты и соответственно к ускорению коррозионного процесса. Кроме того наличие пропусков в сварных швах хранилищ (об этом свидетельствуют многочисленные подварки на сварных швах и основном металле хранилищ) вызывает попадание кислоты на наружную поверхность хранилищ, где она, соединяясь с атмосферной влагой, создает слабые концентрации при которых скорость коррозии может достигать 10 мм/год.

Основной металл и сварные швы хранилищ подвержены: межкристаллитной коррозии (рис. 4); интенсивной точечной коррозии в наплавленном металле и зоне термического влияния вплоть до сквозного (рис. 5); В сварных швах наблюдается ножевая коррозия, на отдельных участках на всю толщину стенки хранилищ (рис. 6); в сварных швах и на отдельных участках имеет место межкристаллитное коррозионное растрескивание (рис. 7); на основном металле, в местах пропуска кислоты (в первую очередь на фланцах штуцеров) идет интенсивное растворение алюминия (рис. 8) в сварных швах вварки патрубков штуцеров и ремонтных вставок имеются сквозные разрушения (рис. 9); в основном металле подкладных листов под опорами наблюдается интенсивная расслаивающая коррозия (рис. 10). На примере хранилища азотной кислоты из АІ марки АДО эксплуатирующегося более 40 лет возможно утверждать, что металл, старея со временем, подвержен не только указанным видам коррозии, но и всем характерным коррозионным поражениям, которые встречаются в теории коррозии.



Рис. 4. МКК в основном металле хранилища  $\text{HNO}_3$ .

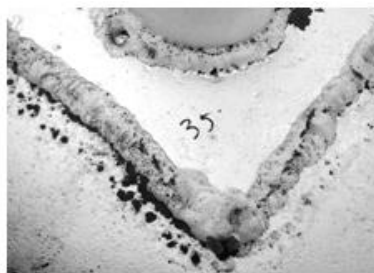


Рис. 5. Точечная коррозия в сварном соединении хранилища  $\text{HNO}_3$ .

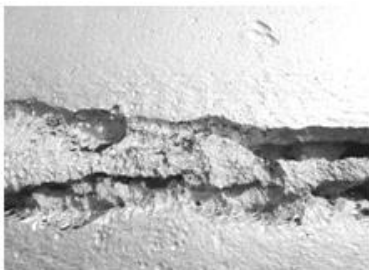


Рис. 6. Сквозная ножевая коррозия в сварных швах хранилища  $\text{HNO}_3$ .

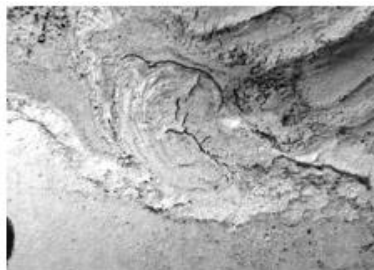


Рис. 7. Межкристаллитное коррозионное растрескивание металла хранилища



Рис. 8. Коррозионное разрушение основного металла фланцев хранилищ  $\text{HNO}_3$ .



Рис. 9. Сквозное коррозионное разрушение сварных швов хранилищ



Рис.10. Расслаивающая коррозия в подкладных листах под опорами хранилищ

Но из-за множества неизвестных факторов установить точную причину того или иного вида коррозии не представляется возможным.

Выявленные при диагностировании коррозионные разрушения в сварных швах и основном металле хранилищ показали, что в условиях разбавления концентрации азотной кислоты ниже 90 % эксплуатация хранилищ при температуре окружающей среды нецелесообразна.

### **ВЫВОДЫ**

1. В условиях производства слабой азотной кислоты аустенитные стали типа 18-8 подвержены в основном межкристаллитной коррозии, которая усиливается под влиянием деформации и провоцирующих нагревов на стадии изготовления оборудования.

2. Коррозия и разрушение оборудования из аустенитно-ферритных сталей вызвано их повышенной склонностью к структурным превращениям ферритной фазы и склонностью к охрупчиванию в интервале  $300-400^\circ\text{C}$ .

3. В условиях хранения концентрированной азотной кислоты, когда возможна перемена концентрации и колебание температуры алюминий и его сварные соединения подвергаются самым разным видам коррозии от общей и питтинговой, до коррозионного растрескивания

### **СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Коррозия и защита химической аппаратуры. Т. 8. Азотная промышленность / под ред. А. М. Сухотина, В. М. Беренблит. - М. : Химия, 1972. - 320 с.

2. Ульянин Е. А. Коррозионостойкие стали и сплавы : справочник. - М. :  
Металлургия, 1980. - 136с.
3. Воробьева Г. Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных  
средах химических производств. - М. : Химия, 1975. - 350 с.