

**ИССЛЕДОВАНИЯ КОРРОЗИОННОЙ
СТОЙКОСТИ СПЛАВОВ НА НИКЕЛЕВОЙ
ОСНОВЕ, КАК КОНСТРУКЦИОННОГО
МАТЕРИАЛА ДЛЯ ПРОЦЕССА
СЕРНОКИСЛОТНОЙ ОЧИСТКИ СЫРОГО
БЕНЗОЛА**

**THE STUDY OF CORROSION RESISTANCE OF
NICKEL ALLOYS AS A CONSTRUCTION
MATERIAL FOR THE PROCESS OF
PURIFICATION OF CRUDE BENZENE BY
SULFURIC ACID**

© 2013 Рубчевский В.Н., к.т.н.,
Чернышов Ю.А., к.т.н.,
Зеленский В.В., Савенюк А.И.
(ПАО "Запорожжкокс"),
Нестеренко С.В., к.т.н. (ХНУГХ)

Rubchevsky V.N., PhD in technical sciences,
Chernyshov Ju.A., PhD in technical sciences,
Zelenskiy V.V., Savenuk A.I.
(PJSC «ZAPOROZHKOXS»),
Nesterenko S.V., PhD in technical sciences (NUUEKh)

Проведены исследования коррозионной стойкости никелевых сплавов в агрессивных средах сернокислотной очистки сырого бензола. Установлено, что данные среды имеют очень высокую агрессивность по отношению к высоколегированным сталям, титану, цирконию и меди. Показано, что в качестве конструкционного материала в данном процессе можно использовать сплавы на никелевой основе: ХН63МБ, ХН65МВУ, Хастеллой С-276. Приведены основные характеристики данных материалов и основные области их использования. Сплавы 06ХН28МДТ, 03ХН28МДТ, ХН30МДБ обладают пониженной стойкостью в средах сернокислой мойки сырого бензола и не могут быть применимы для изготовления статических смесителей.

The researches were carried out for corrosion resistance of nickel alloys in aggressive environment of the process of purification of crude benzene with sulfuric acid. It was found that these environment showed a very high aggression toward high-alloy steels, titanium, zirconium and copper. It was shown that as a constructional material in this process the nickel alloys were useful: ХН63МБ, ХН65МВУ, Hastelloy С-276. The main characteristics of these materials and their main areas of use were shown. The 06ХН28МДТ, 03ХН28МДТ, ХН30МДБ alloys have a reduced resistance in sulfuric acid environments of crude benzene cleaning and can not be applicable for the manufacture of static mixers.

Ключевые слова: коррозионная стойкость, высоколегированные стали и сплавы, сернокислотный метод очистки, скорость коррозии, никелевые сплавы.

Keywords: corrosion resistance, high-alloy steels and alloys, sulfuric acid method of purification, corrosion rate, nickel alloys.

Сущность сернокислотного метода очистки фракции БТК заключается в обработке фракции концентрированной серной кислотой (93,0-94,5 %) в присутствии присадки ненасыщенных соединений (пипериленовая фракция) с последующей нейтрализацией очищенного продукта раствором щелочи (12-15 %) (рис.1). Серная кислота в этом процессе является катализатором. Процесс очистки осуществляется в аппаратах непрерывного действия. При взаимодействии фракции БТК с концентрированной серной кислотой и компонентами присадки протекают несколько параллельных реакций, основными из которых являются:

- алкилирование тиофена;
- полимеризация ненасыщенных соединений присадки и фракции;
- сульфирование бензольных углеводородов и продуктов алкилирования.

При этом также удаляются содержащиеся в сыром бензоле пиридиновые основания, которые при взаимодействии с серной кислотой образуют сульфат пиридина. В ходе последующей нейтрализации очищенной фракции удаляются также фенолы в виде фенолятов натрия. Основные реакции очистки проходят в насосах и гидравлических смесителях – шаровых и тангенциальных. Эффективное смешение в таких аппаратах происходит только на верхних пределах производительности установки. Для повышения эффективности смешения реагентов и очищаемой фракции в цехе улавливания ПАО «Запорожжкокс» были разработаны и изготовлены статические смесители. Смесительные элементы представляют собой трубу с наваренными пластинами, которые расположены таким образом, чтобы поток реакционной смеси, проходя через смеситель, изменял направление не менее, чем десятикратно. Это создает турбулентность при незначительном гидравлическом сопротивлении.

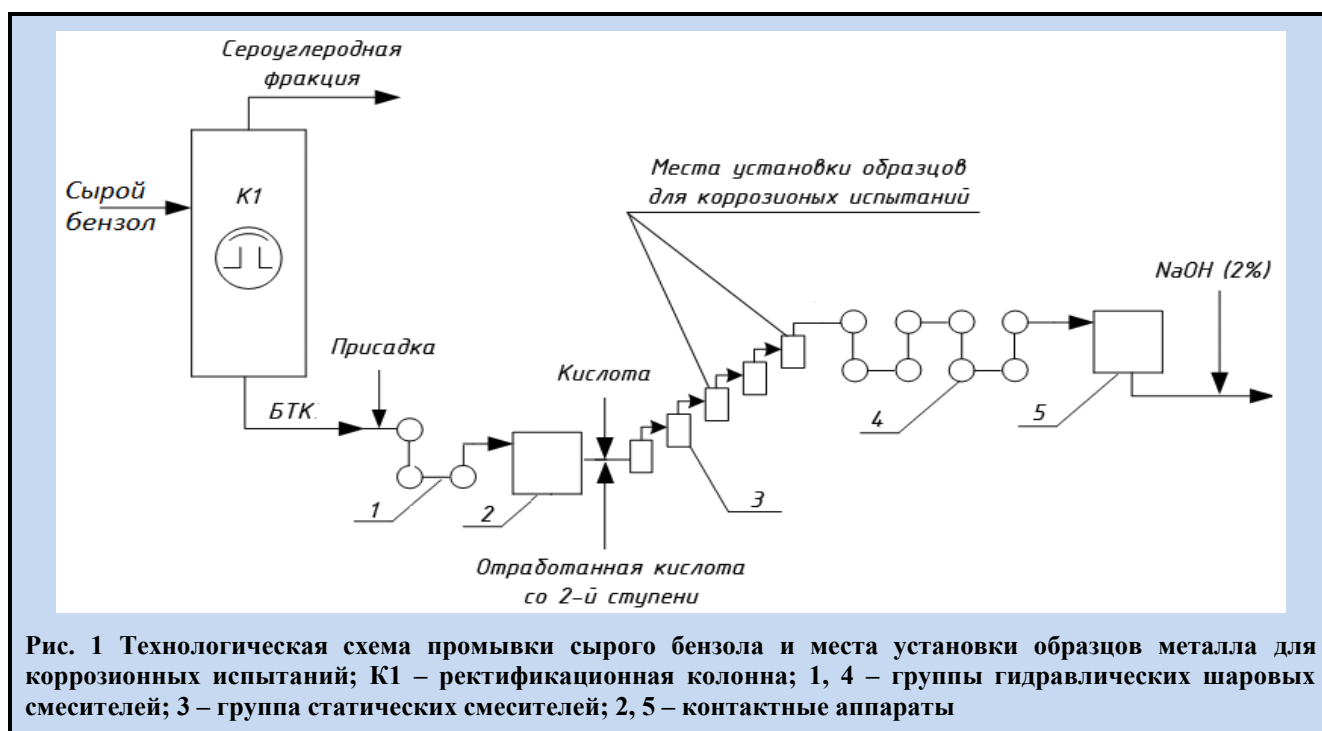


Рис. 1 Технологическая схема промывки сырого бензола и места установки образцов металла для коррозионных испытаний; К1 – ректификационная колонна; 1, 4 – группы гидравлических шаровых смесителей; 3 – группа статических смесителей; 2, 5 – контактные аппараты

Такие смесители были установлены взамен части шаровых и всех тангенциальных смесителей на двух технологических линиях сернохлорной очистки. Промышленные испытания показали, что при использовании статических смесителей наблюдается снижение (в сравнении с традиционными аппаратами в сопоставимых условиях) расхода кислоты и присадки при достижении требуемой глубины очистки бензола от тиофена. Это указывает на более эффективное смешение реагентов с очищаемой фракцией.

Преимуществами применения статических смесителей являются также:

- незначительная потребность в техническом обслуживании;
- простота установки и очистки;
- высокая надежность.

Следует, однако, подчеркнуть, что надежность конструкции статического смесителя зависит от материалов, применяемых для его изготовления. Коррозионная активность среды при сернохлорной очистке бензола очень высока. Низколегированные и высоколегированные стали не пригодны для использования в подобных средах. Задачей данного исследования и послужил подбор коррозионностойких материалов, пригодных к использованию при изготовлении статического смесителя для очистки сырого бензола концентрированной серной кислотой.

Коррозионные испытания высоколегированных сплавов проводили согласно ГОСТ 9.502-86, 9.907-83, 9.908-85. Согласно методике, продолжительность лабораторных испытаний образцов на общую коррозию принимается 200 часов. Скорость коррозии оценивается по десятибалльной шкале по ГОСТ 13819.

Испытаниям на коррозионную стойкость подвергали следующие материалы: сплавы 06ХН28МДТ (σ_b – 550 Н/мм²; $\sigma_{0.2}$ – 220 Н/мм²; δ_5 – 35 %) и 03ХН28МДТ. Такие сплавы используют для изготовления сварной химической аппаратуры, в том числе реакторов, теплообменников, трубопроводов и т.д. В зарубежной практике для аналогичного применения используют сплавы Stenifer 2328 (массовая доля компонентов, %: С – 0,03; Cr – 22-24; Ni – 26-28; Mo – 2,5-3,0; Cu – 2,5-3,5; Ti – 0,4-0,7; Fe – основа), сплавы 27-30, ЭК-77, Н70МФВ-ВИ, ХН65МВ, ХН65МВУ, ХН63МБ (ЭП758У), Хастеллой С-276, технические металлы – титан, цирконий. Химический состав некоторых перечисленных сплавов приведен в табл. 1-5.

Таблица 1

Коррозионностойкие высоколегированные сплавы на основе железа

Сплав	Массовая доля компонентов, %						Рабочая среда
	Cr	Ni	Mo	Cu	Fe	Другие	
27-30	27	31	3,5	1,3	35	—	Соляная, серная, фосфорная кислоты. Азотная кислота

Таблица 2

Химический состав сплава ХН30МДБ-Ш (ЭК77-Ш) производства РФ

Марка сплава	Массовая доля компонентов, %											
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	Fe	N	Ti	V _{расч}	другие
ХН30МДБ-Ш	0,015	0,06	1,0	30,6	27,05	3,35	1,2	Осн.	0,14	0,05	<0,004	Nb-0,13

Таблица 3

Химический состав коррозионностойких деформируемых сплавов на основе никеля, согласно ГОСТ 5632-72

Марка сплава	Массовая доля компонентов, %									
	C	Si	Mn	S	Mo	Cr	Fe	W	Другие	
Н70МФВ-ВИ	0,02	0,1	0,5	0,012	25-27	0,3	0,8	0,3	1,6 V, Ce	
ХН65МВ	0,03	0,15	1,0	0,012	15	16	1,0	3,0-4,5	-	
ХН65МВУ	0,02	0,1	1,0	0,012	15	16	0,5	3,0-4,5	-	

Примечание: все сплавы также содержат не более 0,015 % Р.

Таблица 4

Химический состав сплава ХН63МБ (ЭП758У), ТУ 14-131-755-85

Массовая доля компонентов, %									
C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Fe	S	P	
0,02	0,10	1,0	20,0	основа	16,0	0,5	0,012	0,015	

Таблица 5

Химический состав коррозионностойких сплава Хастеллой С-276 на основе никеля, производимого американской фирмой «Carbon Corporation»

Марка сплава	Массовая доля компонентов, %									
	C	Si	Mn	S	P	Mo	Cr	Fe	W	Другие элементы
Хастеллой С-276	0,02	0,08	1,0	0,03	0,04	15,0-17,0	14,5-16,5	4,0-7,0	3,0-4,5	Co - 2,5 V - 0,35

Сплав ХН30МДБ (ЭК77-Ш) совершенно стоек против общей (скорость коррозии $v_{кор} = 0,00029$ г/(м²×ч)) и питтинговой коррозии, а также коррозионного растрескивания в контрольной сероводородсодержащей среде: 5 %-ный водный раствор NaCl + 0,5 % CH₃COOH при парциальном давлении компонентов среды $p(H_2S) = 1,5$ МПа, $p(CO_2) = 1,5$ МПа при общем давлении 5 МПа (CH₄) и температуре 115 оС в течение 2000 ч.



Рис. 2 Кассеты для установки образцов в трубопровод с агрессивной средой

ХН30МДБ с зарубежными аналогами показали, что отечественный сплав по коррозионным и механическим свойствам не уступает последним и рекомендуется для изготовления:

- сварной химической аппаратуры, работающей в особо агрессивных средах производств сложных минеральных удобрений;
- установок концентрирования ($t = 120$ °С) экстракционной фосфорной кислоты;
- оборудования в производстве нитро-удобрений, хранения и транспортировки фосфорной и серной кислот, содержащих галогены;
- установок обработки сточных вод и выпарных станций.

Сплав Н70МФВ-ВИ применяют в химическом машиностроении для изготовления сварного емкостного оборудования и трубопроводов, работающих в производстве ионообменных смол, уксусной кислоты, галоидоводородных кислот, хлоропренового каучука, полипропилена, в процессах органического синтеза, в производстве химико-фармацевтических препаратов и др. Сплав предназначен для изготовления сосудов и аппаратов, работающих при температурах сред от -70 до 300 °С и давлении до 1,0 МПа [1].

Зарубежным аналогом ХН30МДБ являются сплавы SANICRO-28 и Nicrofer 3127hMo (последний содержит до 6 % Мо), см. табл. 1 и 2. Сравнительные исследования сплава

Коррозионная стойкость металлов и сплавов в среде мойки сырого бензола

Конструкционный материал	Содержание легирующих компонентов в материале, %	Скорость коррозии, К, мм/год	Характер коррозии
06ХН28МДТ	Cr – 22-24; Ni – 26-28; Mo – 2,5-3,0; Cu – 2,5-3,5	3,56	равномерная
03ХН28МДТ	тоже	3,36	тоже
Титан	Ti	7,53	язвенная
Цирконий	Zr	8,42	язвенная
ХН30МДБ-Ш (ЭК77-Ш)	Cr – 27; Ni – 30; Mo – 3,5; Cu – 1,5%	0,84	равномерная
Н70МФВ-ВИ	Ni – 73; Mo – 26;	0,0008	равномерная
ХН65МБ	Cr – 15; Ni – 65; Mo – 16	0,013	тоже
ХН65МВУ	тоже	0,009	тоже
ХН63МБ (ЭП758У)	Cr – 20; Ni – 63; Mo – 16	0,012	тоже
Хастеллой С-276	Cr – 17; Ni – 65; Mo – 16	0,011	тоже

Промышленные сплавы ХН65МБ и ХН65МВУ применяют в химическом машиностроении для изготовления сварных колонных аппаратов, теплообменников, реакторов и емкостного оборудования, работающего в средах производства уксусной кислоты по методу окисления ацетальдегида, бензойной кислоты, ацетилцеллюлозы, этилбензола и стирола, эпоксидных смол, минеральных удобрений, винилацетата, меламина, сложных органических соединений. Сплавы предназначены для изготовления сосудов и аппаратов, работающих при температурах стенки от -70 до 500 °С.

Таблица 7

Показатели качества сплава Хастеллой С-276

Сплав, обозначение VDM	Nicrofer 5716 hMoW - сплав С-276		
Стандарты и обозначения			
	тонкий лист	полоса трубы	сортовой прокат
Обозначение UNS	N 10276		
ASTM (B) ASME (SB)	575	619/622/626	574
BS	-	-	-
Обозначение BS	-	-	-
AFNOR	NC17D		
Материал №	2.4819		
Обозначение	NiMo16Cr15W		
DIN	17744/17750	17744/17751	17744/17752
SEW	-		
Спецификация VdTUV	400	-	400
Химический состав (%)			
Никель	основа		
Хром	15-16,5		
Железо	4-7		
Молибден	15-17		
Углерод	макс.0.010		
Другие	W: 3 - 4,5		
	V: 0,1 - 0,3		
	Co: макс. 2,5		
Физические свойства при комнатной температуре			
Плотность (г/см ³)	8,9		
Удельная теплоемкость (Дж/кг К)	407		
Удельная теплопроводность (Вт/м К)	10,6		
Удельное электросопротивление (мкОм см)	125		
Тепловое расширение (10-6/К)			
20 - 300 ⁰ С	12,8		
Модуль упругости (кН/мм ²)	208		
Технологические свойства			

Деформируемость	хорошая
Свариваемость	хорошая
Сварочные материалы	
Сварочная проволока	Nicrofer S 5716 - FM C - 276
Электроды с покрытием	2,48887
	EL-NiMo15Cr15W
	AWS ENiCrMo4

Сплав ХН65МВУ, являющийся модификацией сплава ХН65МВ с более низким содержанием углерода и кремния (в среднем 0,01 % С, 0,08 % Si), характеризуется в отличие от последнего большей стабильностью аустенита. Формирование взаимосвязанной цепочки выделений вторичных фаз по границам зёрен в сплаве происходит после более продолжительных нагревов (> 1 ч). Это обеспечивает дальнейшее повышение стойкости сплава к межкристаллитной коррозии (МКК) в зоне термического влияния, особенно при толщинах листа металла более 10 мм.

В отличие от ХН65МВ и ХН65МВУ сплав ХН63МБ (ЭП758У) не содержит вольфрама, но в нём содержится больше хрома, что обеспечивает более высокую коррозионную стойкость по сравнению со сплавом ХН65МВ в средах окислительно-восстановительного характера на основе серной, фосфорной, уксусной, кремнефтористоводородной кислот, загрязнённых галогенами и перекисными соединениями, и в смесях кислот [1].

Хастеллой С-276 является улучшенной модификацией сплава Хастеллой С, и в отличие от последнего характеризуется значительно более низким содержанием углерода (< 0,02 %) и кремния (< 0,08 %). Не уступая сплаву Хастеллой С по стойкости в различных агрессивных средах, он превосходит его по стойкости в отношении локальных видов коррозии, прежде всего МКК. Сварные соединения этого сплава не требуют термической обработки после сварки [2].

Хастеллой С-276 применяют для изготовления реакторов, колонн, центрифуг и теплообменников в различных отраслях промышленности – химической (при производстве сложных аминов, хлорида кальция, хлора, плавиковой кислоты, в насосах для перекачки сухого брома и др.), нефтехимической (при производстве акрилового мономера, пропионовой кислоты и др.); пищевой (при производстве томатной пасты, деминерализации и обезоливания сырной сыворотки, при обработке сахара и др.), целлюлозно-бумажной (для защиты подшипников распределительного вала или клапанов при перегонке хлорированной пульпы, а также в виде облицовок бумагоделательных машин). Предполагается использование сплава хастеллой С-276 в скважинах глубокого бурения при повышенных температурах (до 600 °С), давлении (до 150 МПа) и содержании сероводорода [2].

Образцы сплавов устанавливали в фторопластовую трубу в виде вставок с помощью фторопластовых держателей (рис. 2).

Продолжительность испытаний в среде сернокислотной мойки составила 250 часов. Соотношение фракции БТК и концентрированной (95 %) H₂SO₄ составляло 90 кг кислоты на одну тонну фракции. Результаты испытаний приведены в табл. 6.

Анализ результатов коррозионных испытаний в среде сернокислотной очистки показывает, что наиболее предпочтительными материалами для изготовления опытного образца смесителя являются следующие сплавы на никелевой основе: ХН63МБ, ХН65МВУ, Хастеллой С-276.

Испытание опытного смесителя, изготовленного из сплава хастеллой С-276 в цехе улавливания (отделения мойки бензола) ПАО "ЗАПОРОЖЖОКС" показало высокую работоспособность и надёжность применённого материала и конструкции статического смесителя в условиях проведения этого процесса. Характеристика рекомендуемого сплава приведена в табл. 7.

Выводы

1. Гравиметрическими исследованиями в промышленных условиях показано, что коррозионная активность сред сернокислотной очистки сырого бензола по отношению к техническим металлам очень высока. Легированные стали, как и многие технические металлы, включая медь, цирконий, титан, неприменимы для изготовления технологического оборудования, работающего в таких условиях. Неприменимы в качестве конструкционных материалов для таких производств также сплавы 06ХН28МДТ, 03ХН28МДТ, ХН30МДБ обладающие пониженной стойкостью в средах сернокислотной мойки сырого бензола.

2. Установлено, что высокой коррозионной стойкостью в данных средах обладают сплавы на никелевой основе ХН63МБ, ХН65МВУ, Хастеллой С-276. Использование сплава Хастеллой С-276 для изготовления опытных статических смесителей показало их высокую надёжность и работоспособность данной конструкции.

Библиографический список

1. Ульянин Е.А. Коррозионностойкие сплавы на основе железа и никеля / Ульянин Е.А., Т. В. Свистунова, Ф. Л. Левин. – М.: Металлургия, 1986. – 101-114 с.
2. ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л. Конструкционные металлические материалы в химическом и нефтегазовом машиностроении : учеб. пособие / Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, Ю.Б. Данилов, В.А. Качанов. – Харьков: Підручник НТУ ХПІ, 2012. – 212 с.