

В.А. КАЧАНОВ, канд. хим. наук, **Ю.Б. ДАНИЛОВ**, докт. техн. наук,
Т.Э. ШЕПИЛЬ, **Т.А. БАЛАК**, **Е.К. ГВОЗДИКОВА**, **В.Ю. КОЗИН**,
Н.А. КОНДАКОВА, ОАО «УкрНИИхиммаш», г. Харьков, Украина

ПРИЧИНА РАЗРУШЕНИЯ ПЛАСТИНЧАТОГО РАЗБОРНОГО ТЕПЛООБМЕННИКА ИЗ СТАЛИ 316L В НАСЫЩЕННОМ РАС- ТВОРЕ МЭА БАГЛЕЙСКОГО КХЗ

В статті наведені результати дослідження причин руйнування пластичного теплообмінника із сталі 316L, який експлуатувався в насиченому розчині моноетаноламіну. Показано, що основною причиною руйнування є присутність в робочому середовищі сірководню, роданіду, форміату та інших домішок.

В статье приведены результаты исследования причин разрушения пластичного теплообменника из стали 316L, который эксплуатировался в насыщенном растворе моноэтанолламина. Показано, что основной причиной руйнування является присутствие в рабочей среде сероводорода, роданида, формиат и других примесей.

The article presents the results of the causes of destruction of plastic exchanger steel 316L, which in експлуатувался в насиченому розчині моноетаноламіну. Shown that the main reason is руйнування presence of hydrogen sulfide in the working environment, rodanidu, formiatu and other impurities.

Решаемые проблемы:

Впервые для подогрева насыщенного сероводородом раствора МЭА очистки коксового газа коксохимического завода применили пластинчатые теплообменники с толщиной пластин 0,6 мм.

Теплообменник разрушился после двух лет эксплуатации и была проведена работа по выяснению причины разрушения указанного теплообменника.

Постановка задачи:

Для исследования причин выхода из строя пластинчатого теплообменника были проведены химический анализ рабочих сред и металла, из которого был изготовлен теплообменник, металлографические исследования и исследования коррозионно-электрохимического поведения конструкционных материалов в рабочих растворах действующей установки.

По паспортным данным материал теплообменника соответствует импортной стали AISI 316L, близким аналогом которой является отечественная

сталь 03X17H14M3.

Рабочие среды в теплообменнике:

- подогреваемая среда – насыщенный раствор МЭА, температура – 40 – 100 °С;

- охлаждаемая среда – регенерированный раствор МЭА, температура – 120 – 60 °С.

Насыщенный 15 % раствор МЭА после очистки коксового газа содержит сероводород, формиаты, роданиды и другие примеси.

В растворе определяли содержание сероводорода комплексометрическим методом титрованием раствором гексацианоферрата (111) при pH = 9.

Содержание сероводорода в насыщенном растворе МЭА составило 25,5 г/л, в регенерированном растворе – 1,93г/л.

Содержание формиатов определяли методом перманганатометрии в подкисленном до pH = 2 растворе.

Содержание формиатов составило 113 г/л.

В растворе также присутствуют роданид-ионы в количестве 97г/л.

Таким образом, исследуемый раствор обладает высокой агрессивностью за счёт присутствия большого количества сероводорода, формиат-ионов и роданид ионов [1].

При повышении температуры до 90 °С и более в парогазовой фазе, возможна диссоциация формиатов с образованием муравьиной кислоты, что делает рабочую среду ещё более агрессивной.

После 2,5 месяцев эксплуатации в теплообменнике обнаружена интенсивная равномерная коррозия в области коллекторного отверстия (рис. 1).

Металл пластины существенно утоняется к коллекторному отверстию (рис. 1 и рис. 2), характер коррозии – равномерный.

Скорость коррозии увеличивается по мере приближения к коллекторному окну.

Проведенный спектральный анализ стали показал, что по химическому составу металл пластины соответствует стали AISI 316L (табл. 1).

Микроструктура металла изучалась на образцах, вырезанных непосредственно в зоне интенсивного разрушения до и после травления при увеличениях $\times 70$, $\times 100$, $\times 200$, $\times 450$.

Структура основного металла состоит из мелких зёрен аустенита (балл 11), вытянутых вдоль проката, и карбидных включений (рис. 3).



Рис. 1. Интенсивная равномерная коррозия на участке, входа в коллекторное окно пластины теплообменника

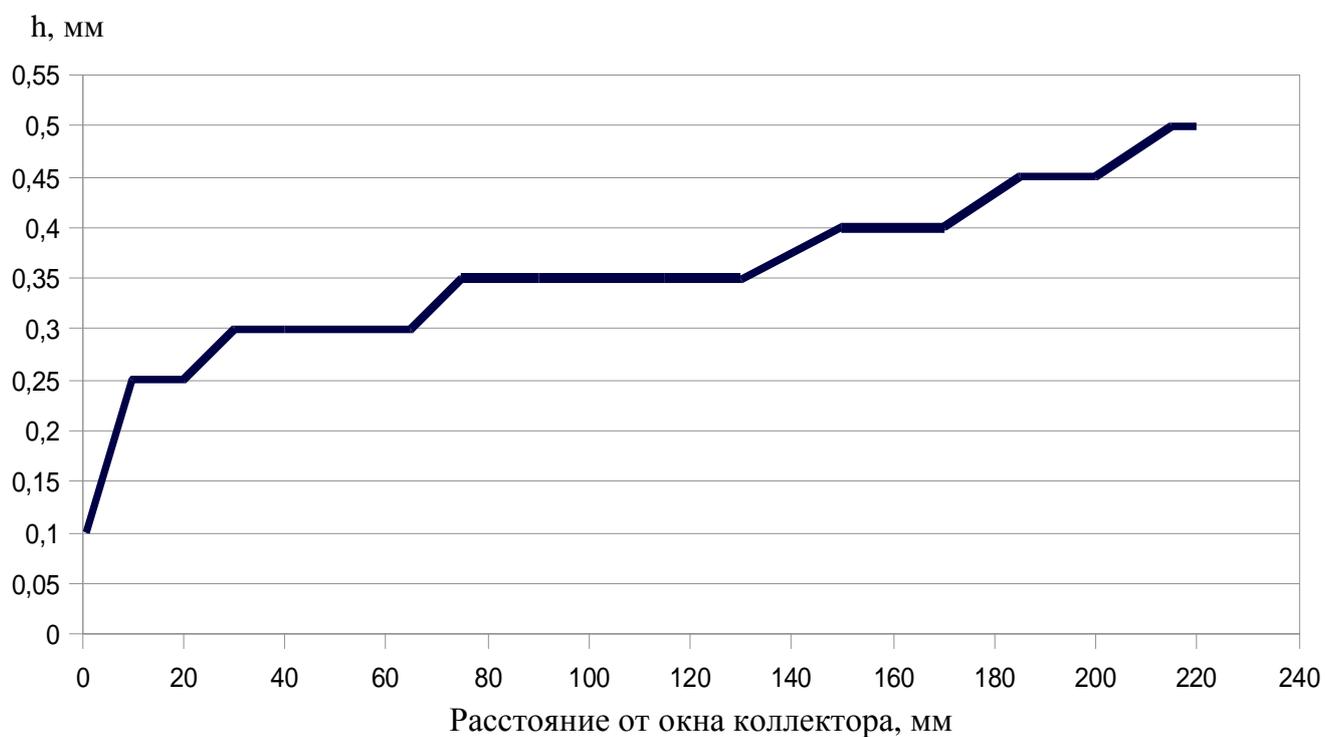


Рис. 2. Изменение толщины пластины теплообменника (h) в зависимости от расстояния от окна коллектора

Таблица 1

Результаты спектрального анализа металла пластины теплообменника из стали AISI 316

Элемент	C	Ni	Cr	Si	Mn	Mo	Ti
Содержание, %	0,04	11,5	16,0	0,38	0,75	2,38	-

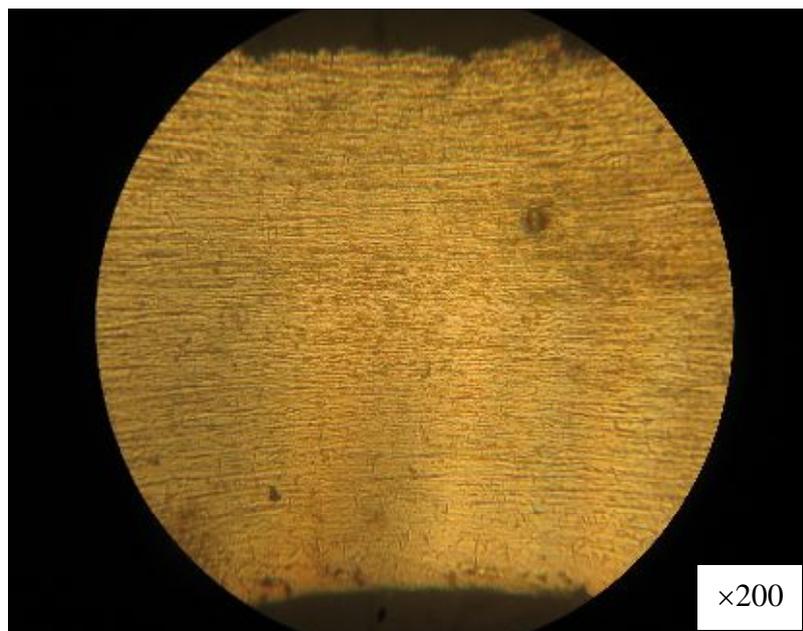


Рис. 3. Структура металла пластины в зоне разрушений

Язв и других локальных разрушений не выявлено.

Коррозионную стойкость стали определяли электрохимическим методом с помощью потенциостата П5827М в рабочих растворах МЭА в зависимости от температуры.

Рабочим электродом служила пластина, вырезанная из разрушившегося теплообменника.

Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод, вспомогательный электрод – платина.

На рис. 4. представлены анодные потенциодинамические кривые, снятые в насыщенном растворе МЭА, при температурах 60 и 90 °С.

На кривых наблюдаются значительные анодные токи. При температуре 60 °С сталь корродирует в пассивном состоянии.

Повышение температуры до 90 °С приводит к появлению области активного растворения при потенциале минус 0,3 В.

Анодная кривая, снятая на платине в этом же растворе при температуре 60 °С (рис. 5) показала, что при анодной поляризации наблюдаются токи, близкие по значению к токам при поляризации стали AISI 316L, что, вероятно, связано с окислением компонентов раствора на платине.

Для определения скорости анодного растворения стали в области активного растворения, при потенциале минус 0,3 В и температуре 70 °С, была снята зависимость скорости коррозии от заданного потенциала во времени.

Е, В

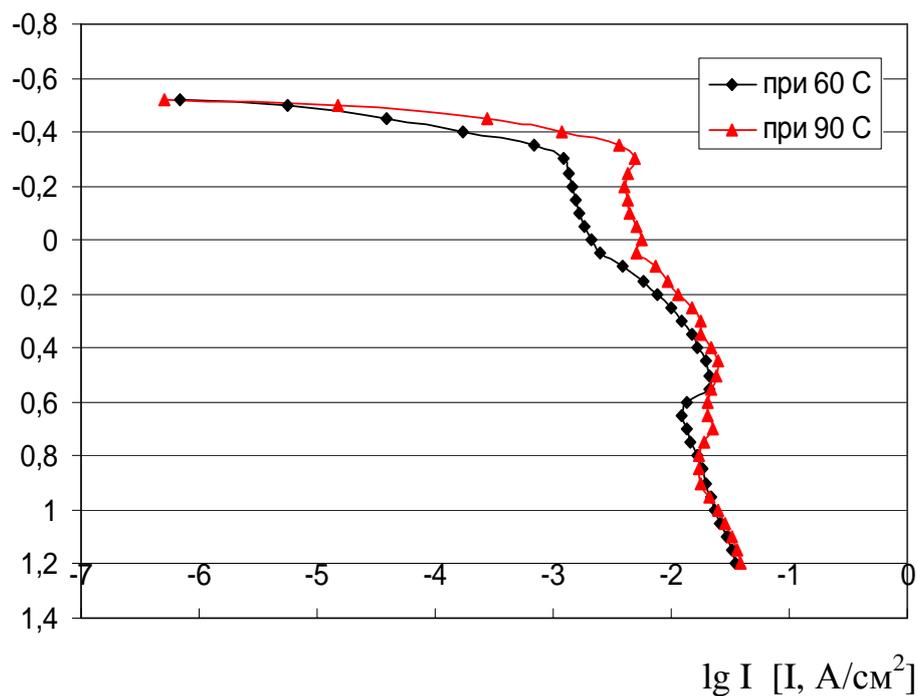


Рис. 4. Анодные потенциодинамические кривые, снятые на образцах, вырезанных из разрушившейся пластины теплообменника, в насыщенном растворе МЭА.

Е, В

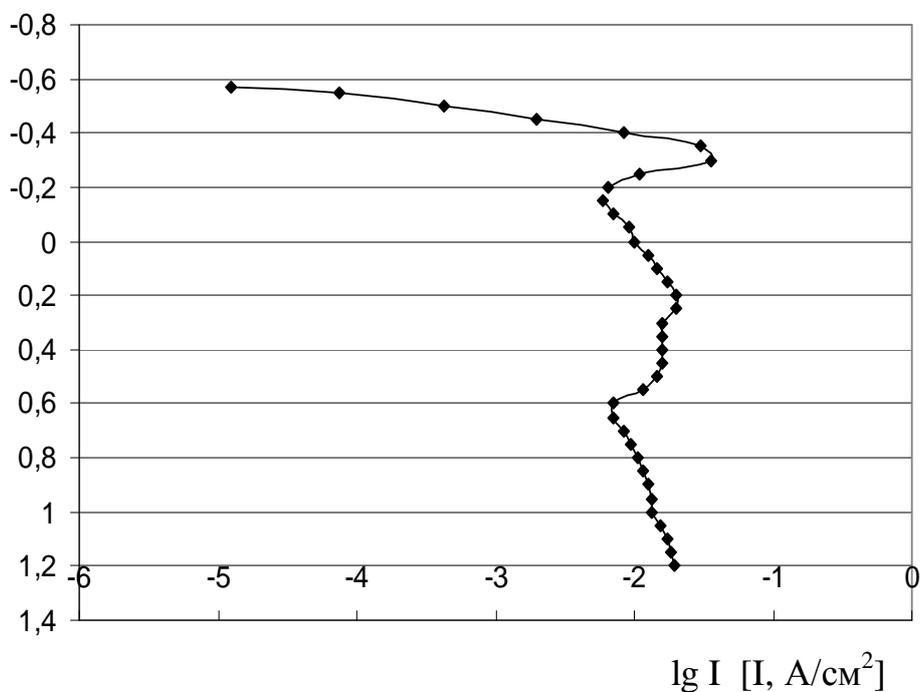


Рис. 5. Анодная потенциодинамическая кривая, снятая на платине в насыщенном растворе МЭА при температуре 60 °С

Исследования показали, что в первый момент времени при заданном потенциале ток растворения составил $4,7 \text{ mA/cm}^2$.

В первые 2 часа наблюдается рост тока до $11,7 \text{ mA/cm}^2$, затем ток снижается практически до 0.

Возможно, это связано с окислением рабочего раствора при анодной поляризации.

Скорость коррозии после поляризации в течение 4,5 часов при $\varphi = -0,3 \text{ В}$ составила $0,5 \text{ г/м}^2\text{час}$.

При потенциале свободной коррозии ($\varphi_{\text{с.к.}}$) были проведены лабораторные коррозионные испытания в насыщенном растворе МЭА, которые приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты лабораторных коррозионных испытаний на пластинах, вырезанных из разрушившегося теплообменника, в насыщенном растворе моноэтаноламина

Температура, °С	Продолжительность испытаний, час	Скорость коррозии, г/м ² час	Значение потенциала свободной коррозии, $\varphi_{\text{с.к.}}$	Примечание
90	13,5	0,36	- 0,53	1 раствор*)
90	14	0,1	- 0,42	2 раствор**)
80	19	0,1	- 0,33	2 раствор**)

Из таблицы 2 видно, что при одной и той же температуре (90 °С) в насыщенном растворе МЭА, в растворах, отобранных в разное время, значения потенциала свободной коррозии отличаются на 100 мВ.

Соответственно и скорость коррозии снижается от $0,36 \text{ г/м}^2\text{час}$ в первом растворе до $0,1 \text{ г/м}^2\text{час}$ во втором растворе.

Снижение температуры с 90 °С до 80 °С приводит к облагораживанию потенциала свободной коррозии до минус 0,33 В.

Скорость коррозии при этом, практически, не изменилась и достигает $0,1 \text{ г/м}^2\text{час}$.

На промышленные коррозионные испытания в рабочих условиях насыщенного МЭА раствора при температуре равной 80 – 90 °С установки МЭА очистки коксового газа Баглейского коксохимического завода были поставлены образцы, вырезанные из участка пластины, не подвергшегося разрушению.

Результаты промышленных испытаний приведены в табл. 3.

Результаты промышленных испытаний фрагментов пластины теплообменника из стали 316L после 1008 часов

№ образца	Размеры образца, мм	К, г/м ² ·час	П, мм/год
1	9,5x2,5x0,5	0,3365	0,3667
2	9,9x2,3x0,5	0,2878	0,3137
3	9,9x2,3x0,5	0,4295	0,4682
4	9,4x2,9x0,5	0,3300	0,3597
5	10,0x2,5x0,5	0,3268	0,3562
11	9,2x6,0x0,5	0,3649	0,3978
13	9,5x4,9x0,5	0,3651	0,3980

Из результатов промышленных испытаний видно, что средняя скорость коррозии составляет 0,35 г/м²·час., что достаточно хорошо коррелируется с результатами лабораторных коррозионно-электро-химических исследований.

Выводы:

1. Металл пластины соответствует стали AISI 316L (отечественный аналог – сталь 19Х17Н13М2Т).

2. Характер коррозии стали равномерный, скорость коррозии до 0,5 мм/год. Металлографическими исследованиями локальных разрушений на пластине, подвергшейся разрушению, не выявлено.

3. Интенсивное растворение стали на участке, прилегающем к коллекторному отверстию пластины теплообменника, по-видимому, связано с высокой температурой насыщенного раствора МЭА, поступающего через коллектор, при которой возможно образование муравьиной кислоты.

Список литературы: 1. Коуль А. Очистка газов / А. Коуль, Ф. Ризенфельд. – М.: ГНТИ нефтяной и горно-топливной л-ры, 1962. – 395 с.

Поступила в редколлегию 25.03.10