



ИЗСЛЕДВАНЕ КОРОЗИОННОТО ПОВРЕЖДАНЕ НА НОСЕЩИ ГРЕДИ ОТ ГАЗОВИ ХИМИЧЕСКИ РЕАКТОРИ

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРОЗИОННОГО ПОВРЕЖДЕНИЯ НЕСУЩИХ БАЛКОВ ГАЗОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

INVESTIGATION OF THE CORROSION DAMAGE OF GAS CHEMICAL REACTORS CROSS-BEAMS

Prof. DSc Stavrev D.¹, Ass.Prof. Dr eng. Dikova Ts.²

Technical University of Varna¹, Faculty of Dental Medicine, Medical University of Varna², Bulgaria

E-mail: d_stavrev@abv.bg; tsanka_dikova@abv.bg

Abstract: The corrosion damage of the main loaded construction elements of the chemical reactors was investigated. The details were made of steel 316Ti AISI (1.4571 or EN X6CrNiMoTi17-12-2). The reactors ensure NO for production of HNO₃ by nitrogen oxidization. The main reactions perform in the gas space around the construction elements in temperature about 850°C. The damage stages of a part of the beam material after 35000 hours exploitation due to the high temperature gas corrosion were studied out by macro- and micro-structural analysis. The three stages were conditionally observed, characterizing with the beginning of the new phases precipitation, trans and inter-crystal oxidization, originating and growing of the corrosion cracks, movement front of the active corrosion, initiation and development of stratification, fragmentation and destroying of the loaded sections. As final products of the corrosion damage the oxides and nitrides of the Fe, Cr, Ni and another chemical elements of the beams steel were found out.

KEY WORDS: HIGH TEMPERATURE GAS CORROSION, CORROSION DAMAGE, GAS CHEMICAL REACTORS

1. Увод

Газовите реактори са базови технологични единици при производството на азотна киселина. Продукта на реакторния процес е газова смес служеща, като технологична основа при производството. Газовата смес съдържа азотни окиси, азот, кислород и прегрята пара. Носещите греди са основни конструктивни елементи от реакторите. Те имат предназначение да носят решетките, катализаторните мрежи и вторичния катализатор, на чиито повърхности се извършват окислителните процеси на азота, довеждащи до получаване на азотен окис, азотен двуокис и двуазотен четириокис. От дълготрайността на гредите зависи надеждността и продължителността на експлоатация на реакторите. Тези фактори са основа на производителността и ефективността при производство на азотна киселина.

Основните причини за нарушаване на експлоатационната годност на гредите са недопустими деформации вследствие на високотемпературно пълзене на материала и корозионно повреждане, стигащо до пълно разрушаване [1,2]. Изследване на корозионното повреждане представлява неоспорим научно-приложен интерес.

2. Цел на работата

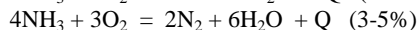
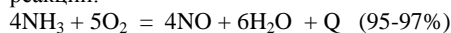
Целта на настоящото изследване е анализиране на корозионното повреждане на носещите греди на реактори тип R2101 в условията на високотемпературна (850°C) газова корозия (NH₃, O₂, N₂, H₂O, NO, NO₂, N₂O₄) след експлоатация в продължение на около 35000 часа. Материалът, от който са изработени гредите, е топло и корозионно устойчива austenitna стомана 316Ti(1.4571). Проучена е конструктивната и технологична документация, параметрите на работната среда, контрола и регулирането на температурата, налягането, дебита и състава на газовите фази на входа в реакторното пространство и на изхода на реакторите. Проведен е химичен анализ на основния материал. Извършен е макро и микроструктурен анализ в точки, разположени в различни части от сечението на гредите в изследваните четири реактора.

3. Конструктивно-технологични параметри

3.1. Параметри на работната среда

В реакторите постъпва амониачно-въздушна смес с количество 10-10,5 % амониак в нея, налягане 0,23-0,25 МРа и

температура 150-155°C. Върху повърхността на платино-родиеви катализаторни мрежи, при температура 850-860°C се извършва окисление на амониак до азотен окис по следните реакции:



След катализаторните мрежи са разположени два броя паладиеви мрежи, служещи за улавяне на по-голямата част от унесените катализатор, с цел намаляване на загубите от благородни метали. Под тях е разположен вторичен катализатор за каталитична деструкция на получения при окислението N₂O. Съставът на катализатора е фирмена тайна и за него не разполагаме с данни.

Катализаторите са разположени плътно един върху друг, без въздушна междина между тях. Потокът на газа е откъм платинения катализатор с изход вторичен катализатор. Съставът на газовите фази е посочен в таблица 1.

3.2. Конструктивни параметри

Носещата конструкция е изпълнена от греди, разположени на две нива, и т.н. скарите. Катализаторният пакет е разположен непосредствено върху скарите. Скарите представляват шини от същата стомана 316 Ti, разположени вертикално в пакет със стъпка (разстояние между тях) около 100мм. В най-високата им част напречното сечение е с размери 65x7мм. В горната си част, където ляга катализаторния пакет, са изпълнени със закръглени R3,5. Горният ред греди, носещи непосредствено скарите, се състои от шест броя. Изпълнението им представлява пространствена заварена конструкция. Двете основни вертикални шини на конструкцията имат максимално напречно сечение 150x10мм. Към краищата им има допълнително вложени чрез заваряване усилващи планки. Вътрешните краища са с най-големите термично-корозионни поражения (откъдето са и взетите проби – означени с А, В, С, D).

3.3. Контрол и регулиране на температурата

Извършва се чрез платинови термодвойки, разположени в близост до геометричната ос на реакторите под носещата конструкция на катализаторния пакет. По данни от точките на измерване температурата се регулира автоматично, програмно обезпечено, в границите на 850-860°C. Това е максималната температура на нагриване на газовия поток и конструкцията в мястото на измерване на температурата. На

Състав на газа след катализаторните мрежи

Таблица 1.

Компонент	Мол/ч	% Мол	Kg/ч
NO	730	11,42	21910
NO ₂	0	0	0
N ₂ O ₄	0	0	0
O ₂	444	6,94	14190
N ₂	5219	81,64	146120
Газ. смес	6393	100	182220
H ₂ O	1278		23010
Сума	7671		205230
P abs., bar	T, C	плътност	m ³ /ч
1,033	0	1,194	171820
3,37	853	0,944	217400
3,365	760	1,028	199640

съгласно DIN-EN10088-01 под номер 1.4571, или X6CrNiMoTi17-12-2 [4]. Cr еквивалент е 21,658%, Ni еквивалент – 13,32%, което поставя стоманата в областта с еднофазна аустенитна структура [1].

Опитът за химичен анализ на отломки след корозионно разрушаване дадоха негативен резултат по отношение идентифициране на химичния им състав. Анализаторът не е програмиран и няма възможност да измерва химичния състав на неметални материали, в групата на която попадат отломките. Съгласно теорията [1,7], продуктите на корозия в условията на работа на реактора съдържат окиси и нитриди на легиращите компоненти, в резултат от взаимодействията между реакторната среда и материала на конструкцията при температури от порядъка на

входа на реактора тя е 150-155°C, на изхода след паропрегревателите – около 760°C. Що се отнася до температурата в местата на максималните корозионни повреждания (при контакта между гредите и вертикалната колона, тя не е обект на непосредствен контрол и регулиране).

850°C.

3.4. Контрол и регулиране на дебита, налягането и състава на газовите фази

Осъществява се автоматично компютърно програмирано, като се следи дебита на всеки от компонентите и неговия часов разход. Не се контролира и регулира ефективността на смесването по отношението на хомогенност между въздуха и амониака, както и разпределението на газовия поток по сечението му.

4. Методика на изследването

За нуждите на металографските изследвания са подбрани, изрязани и подготвени образци от носещата конструкция на катализаторния пакет на реактори А, В, С, D. Използвана е класическа схема на подготовка, като шлифовете са наблюдавани след разяждане с разрежена „царска вода“ [3]. Извършена е светлинна металография чрез оптически металографски микроскоп NEOFOT-2. Подбрани са около 50 точки, отговарящи на типични механизми на корозия от всички реактори. На базата на стохастичния подбор микроснимките са групирани по признака „характер и механизъм на корозията“ [4,5,6,7]. По този признак се правят и анализите на структурните промени, настъпили в изследваните образци. Химичният анализ е проведен на спектрален анализатор SPECTROMAX-IMXM3.

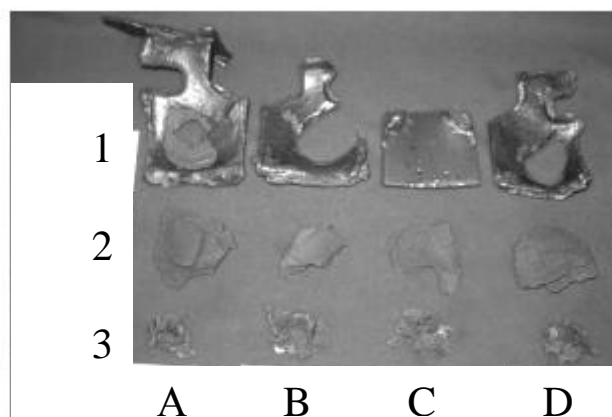
5. Резултати от изследванията и анализ

5.1. Химичен анализ

Образец от гредата, в частта от сечението, неатакувано корозионно, е подложен на спектрален химичен анализ. Резултатите са показани в табл.2. Вижда се съответствието на материала с този по конструктивната документация. Същият е

5.2. Структурен анализ

Случайно подбрани представители – образци от материала на гредите в реактори А,В,С,D (Фиг.1) са подложени на визуален анализ със следващо обработване на шлифовете по напречното сечение за микроструктурния анализ. Интерес от гледна точка на предмета на изследването представляват образците от ред 1, определени от нас като „стадий 1“ на корозионно разрушаване. В тази група има участъци, които са претърпели местно частично корозионно повреждане (Фиг. 1, Ред 1). След тази фаза следва Ред 2 на корозионно разрушаване, определен от нас като „стадий 2“ – раздробяване на материала, следствие на пълното му разслояване при окисляване или азотиране. В ред 3 са показани отломки от продължаващо раздробяване до прахообразно състояние. По физико-химичната същност на процесите този стадий не се различава от стадий 2, а представлява понататъшно развитие на процеса

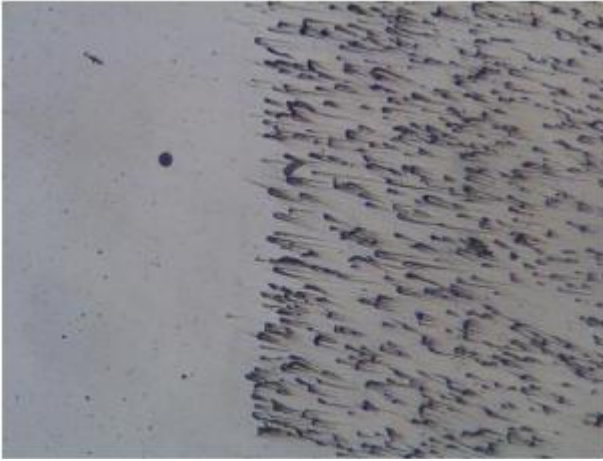


Фиг.1 Общ вид на предоставените от Агрополихим образци от реактори А, В, С, D. 1, 2, 3 – стадии на разрушаване от корозия.

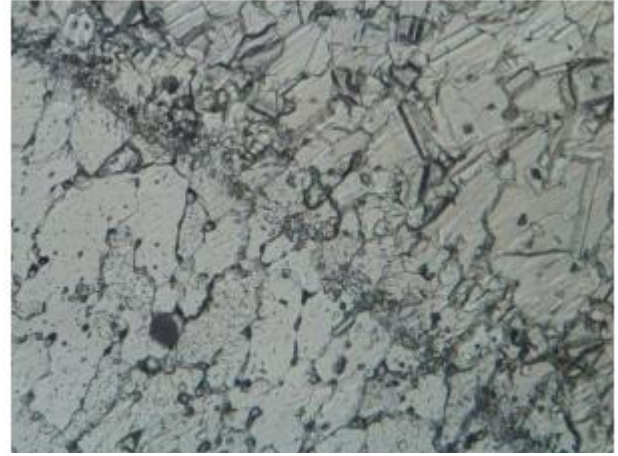
Химически състав на изследваната стомана

Таблица 2.

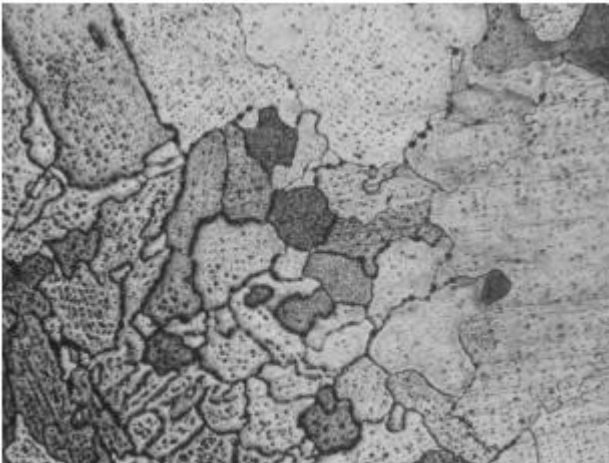
Хим. Състав, %	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	Ti
DIN-EN 1.4571	0,14	≤2	≤1	≤0,045	≤0,015	16,5±18,5	2,0±2,5	10,5±13,5	0,7
Съгласно протокол	0,036	1,54	0,381	0,022	0,007	16,393	2,08	11,45	0,32



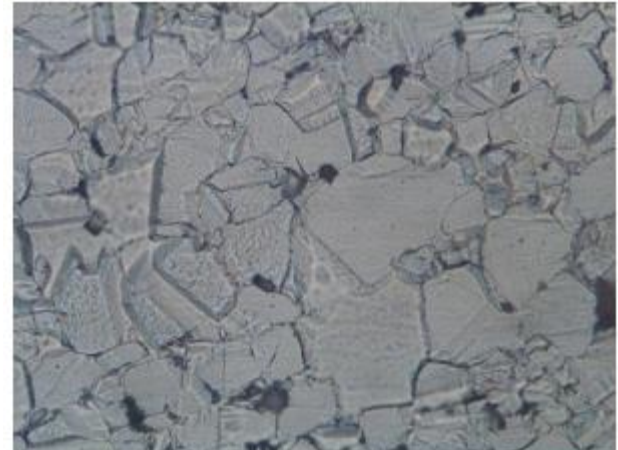
Фиг.2 Фронт на развитие на активна корозия – стадий 1 (200:1).



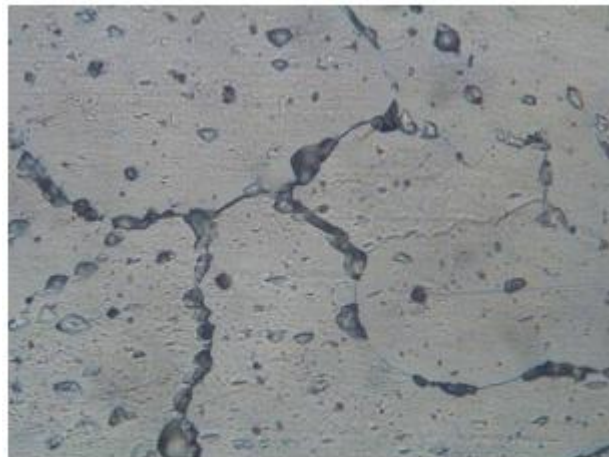
Фиг.5 Фронт на начална степен на корозионно повреждане и рекристализация (400:1).



Фиг.3 Микроструктура на материала в условията на развитие на интеркристална (по границите на зърната) и транскристална (в самите зърна) корозия (100:1).



Фиг.6 Микроструктура на аустенита в предначален стадий на корозионно повреждане (400:1).



Фиг.4 Микроструктура на аустенит с дифузия и образуване на неметални включения по границите на зърната – начален стадий на корозионно повреждане от газова корозия (400:1).

на раздробяване. Продуктите от стадий 2 и 3 нямат признаци на метални късове. Те представляват неорганични съединения на елементите в химичния състав на материала от типа окиси и нитриди. На ред 1 са показани концентрирани корозионни рарушавания, типични за така наречената „корозия в хлабина” [1,4,7], т.е. в място за монтажен контакт между елементи, подложени на корозионно въздействие от околната среда.

Описаният по-горе условен стадий на корозионно повреждане включва образуване на фронт на активна корозия (Фиг.2). Вляво от фронта корозията се развива транс- или интер-кристално [6] в микрообеми и не е все още в състояние да доведе до значима загуба на механични свойства и разрушаване. При определено натрупване на корозионни повреждания в условията на непрекъснато обновяващата се окислително-нитрираща среда и висока температура на реактора, микро-разрушаванията се обединяват в точки с непрекъснато нарастващ обем (Фиг.2, дясна част) [1]. Фронтът непрекъснато се придвижва от дясно на ляво. Едновременно с това настъпва разслояване и раздробяване от към страната, контактуваща непосредствено с източника на корозионно въздействие. В този случай може да се каже, че корозията се развива относително равномерно в целия обем, при което фронта на активно повреждане се отмества от дясно на ляво.

На Фиг. 3 е показана микроструктурата на участък близо до повърхността, разположен в левия долен ъгъл на микроснимката. Вижда се, че в началния етап корозионното повреждане е точковидно и се развива предимно транскристално. В следващия етап започва и интеркристално натрупване на окиси по границите на зърната, при което повреждането настъпва по дълбочина. При по-голямо увеличение, този процес е илюстриран на Фиг.4, където се вижда струпването на нови фази, вероятно α - и σ -фаза и карбиди в начален етап на графитизация. Докато карбидите са подложени на графитизация и следващо окисление, другите фази са подложени на директно корозионно въздействие поради различния електроден потенциал с този на аустенита [6,7].



Фиг.7 Образуване на корозионна пукнатина на разстояние от повърхността в обкръжение на структура без видимо корозионно повреждане (400:1).

На Фиг.5 е показан фронта на началната степен на корозионно повреждане, който е разположен диагонално на снимката. В десния горен край се вижда типичната изходна аустенитна структура с двойници и блокове, без значимо присъствие на други фази. Подобна структура се получава в резултат от закаляване с цел блокиране отделянето на σ -фаза. Според повечето изследователи тя представлява сложно химично съединение от типа Fe-Cr [1,7]. В долната лява половина на фигурата се наблюдава вече рекристализирал аустенит с множество точковидни и по-големи фазообразувания от очакваните фази - окиси и нитриди. На Фиг.6 е показана при по-големо увеличение структурата на аустенита в предначален стадий на дифузионно-корозионно въздействие. Тъмните участъци по границите на зърната са окислен ферит, бивши карбиди, след стадия на графитизация, които са корозионно атакувани от дифундиращия кислород. Наблюдава се и интеркристално разполагане на микроучастъци от други фази, вероятно α - или σ -фаза.

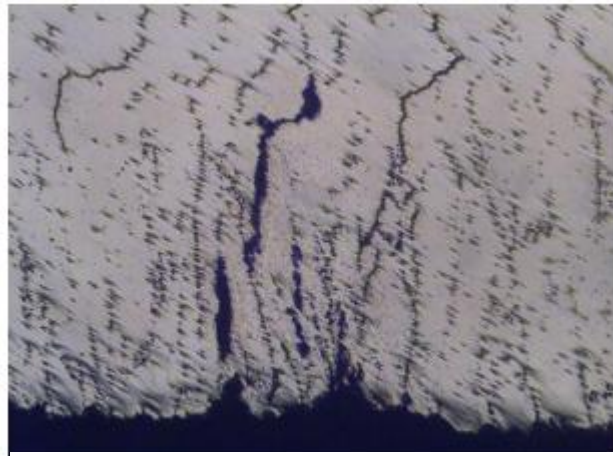
На Фиг.7 е показано развитие на корозионната пукнатина на разстояние от повърхността. Вижда се, че окислението се развива по мрежата отделяния на неаустенитните фази избирателно, без да се засягат отделни образувания, при което да се получи разслояване. Вероятно тук става въпрос за корозия под напрежение [5].

Зараждането и развитието на корозионни пукнатини както от повърхността, така и в дълбочина, се наблюдава на Фиг. 8. Прави впечатление наличието на две от тях, развили се по широчина и намиращи се под повърхността. Това е типичен пример на начало на стадия „раздробяване“ чрез ивичност, перпендикулярна на повърхността, имаща непосредствен контакт с работната корозионна среда. Това е фазата на разслояване и раздробяване на материала вследствие на активното корозионно въздействие.

6. Основни изводи и заключения

В резултат на казаното по-горе може да се оформи обобщението, че корозионното повреждане на стоманата в елементите на носещата конструкция, като краен резултат има следните особености:

- Подчертана неравномерност и различия в корозионните поражения, като преобладават разрушения от корозия в



Фиг.8 Корозионно повреждане чрез образуване на пукнатини на и близо до повърхността на въздействие (25:1).

елементите, разположени около геометричната ос на реакторите;

- Наличие на участъци с относително равномерна корозия, протичаща с еднаква скорост по цялата повърхност;
- Неравномерна корозия по повърхността, обхващаща цялата повърхност, но нанасящат поражения с различна скорост на корозия;
- Местна корозия с разновидности на точков, петнист и ямков вариант;
- Транскристална корозия по границите на зърната;
- Интеркристална корозия в обема на отделните зърна;
- Корозия под напрежение, развива се в участъци с опънови напрежения в направления, перпендикулярни на действието им;
- Контактна (монтажна) корозия, развива се интензивно в местата на слобките на отделни елементи от конструкцията при наличие на хлабини ;
- Корозионно раздробяване – ускорено развитие на пукнатини и тотално разрушаване на материала.

В изследваните образци от гредите на ректори А, В, С и D най-значими повреждания са нанесени в резултат от контактна (монтажна) корозия и корозионно раздробяване в участъци, близки до геометричната ос на генераторите, при контакта на носещите греди с вертикално и хоризонтално окачване.

6. Литература:

1. Арзамасов Б.Н. и др., *Материаловедение*, изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 2003;
2. Фегисов Г.П. и др., *Материаловедение и технология металлов*, Высшая школа, Москва, 2001;
3. Беккерт М., Х.Клемм, *Способы металлографического травления*, Справочник, Москва, „Металлургия“, 1988;
4. *Материалы в машиностроении, Том 3 Специальные стали и сплавы*, Машиностроение, Москва, 1968;
5. Fachkunde Metall, Verlag Europa-Lehrmittel, Haan-Gruiten, 1992;
6. Friedrich, *Tabellenbuch Metall- und Maschinentechnik*, Ümmler Bonn, 1993;
7. Bargel H-J, Schulze G., *Werkstoffkunde*, VDI Verlag, Düsseldorf, 1994.