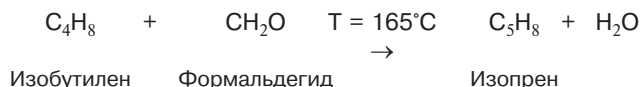


Коррозионная стойкость конструкционных материалов в условиях эксплуатации реакторов синтеза изопрена

А.М. Добротворский (ЗАО «НПО «Ленкор», СПбГУ),
В.В. Думрауф, Л.М. Романова, Вальковская С.А. (ЗАО «НПО «Ленкор»),
А.С. Дыкман (ООО «Еврохим–СПб–Трејдинг»)

Предметом обсуждения данной статьи является коррозионная стойкость материалов реакторов синтеза изопрена, эксплуатирующихся в ПАО «Нижнекамскнефтехим» – одной из крупнейших нефтехимических компаний Европы, занимающей лидирующие позиции по производству синтетических каучуков и пластиков в Российской Федерации. Завод по производству изопрен-мономера является крупнейшим бизнес-подразделением ПАО «Нижнекамскнефтехим».

В основу процесса производства изопрена первоначально была положена технология (двухстадийный синтез), разработанная ООО «Нефтехимстарт» (г. Ярославль). В 2001 г. установка была реконструирована на основе технологии, предложенной специалистами ООО «Еврохим – СПб – Трејдинг» при участии работников завода [1, 2]. В 2008 г. весь процесс производства изопрена был полностью переведен на жидкофазную технологию синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида с использованием ортофосфорной кислоты в качестве катализатора (одностадийный синтез) [2, 3]:



Достоинство данного метода в том, что он менее энергоемок, проще в технологическом исполнении, а также образует меньшее количество сточных вод и обеспечивает высокую чистоту изопрена. Внедрение процесса позволило уменьшить удельный расход сырья и тепловой энергии и, таким образом, на 25–30% снизить себестоимость продукции.

Основными реакционными аппаратами производства изопрена-мономера методом одностадийного синтеза являются реакторы Р-12а, Р-13а, Р-12/1,2, Р-13/1,2. Один из реакторов был переведен на одностадийную схему в 2002–2003 гг., остальные – в 2008 г.

Каждый реактор является аппаратом теплообменного типа с неподвижными трубными решетками (рис. 1). Химическая реакция происходит в трубном пространстве. В межтрубное пространство для подогрева реакционной массы подается водяной пар. В качестве катализатора процесса используется ортофосфорная кислота. Из-за высокой коррозионной активности среды трубное пространство реактора материально оформлено высоколегированным сплавом марки SB424 (Япония), близким аналогом которого является железохромоникелевый сплав Инколой 825.

При переходе с двухстадийной схемы получения изопрена на одностадийную остро встала проблема коррозионной стойкости столь высоколегированного сплава.

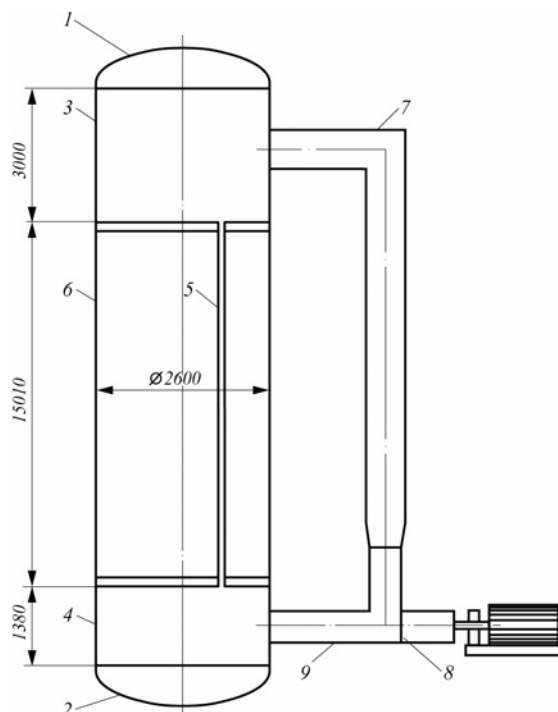


Рис. 1. Конструкция реактора синтеза изопрена:
1–5 – трубное пространство; 6 – межтрубное пространство;
7, 9 – циркуляционная труба; 1, 2 – крышки корпуса,
3, 4 – обечайка верхней и нижней частей реактора;
5 – труба теплообменная (199 труб); 6 – обечайка корпуса;
8 – корпус насоса

Изменение технологии привело к необходимости работы реакторов в более агрессивных условиях, чем те, что были заложены при проектировании и выборе конструкционных материалов. Рабочая температура повысилась со 110 до 165°C, концентрация H_3PO_4 – с 3 до 8%.

Ранее в ходе экспериментов ОАО «ВНИИНефтехим» было установлено, что Инколой 825 в водно-органических растворах фосфорной кислоты корродирует со скоростью до 0,3 мм/год. Опыт эксплуатации реактора с 2003 г. показал, что максимальная скорость коррозии Инколая 825 составляет 0,4 мм/год.

Специалистами ЗАО «НПО «Ленкор» в рамках проведения экспертизы промышленной безопасности с 1999 г. проводится мониторинг коррозионного состояния реакторов синтеза изопрена. На основании данных толщинометрии основных элементов реакторов за период с 2003 по 2014 г. определены скорости коррозии сплава SB424 и их изменение с течением времени. Результаты представлены на рис. 2.

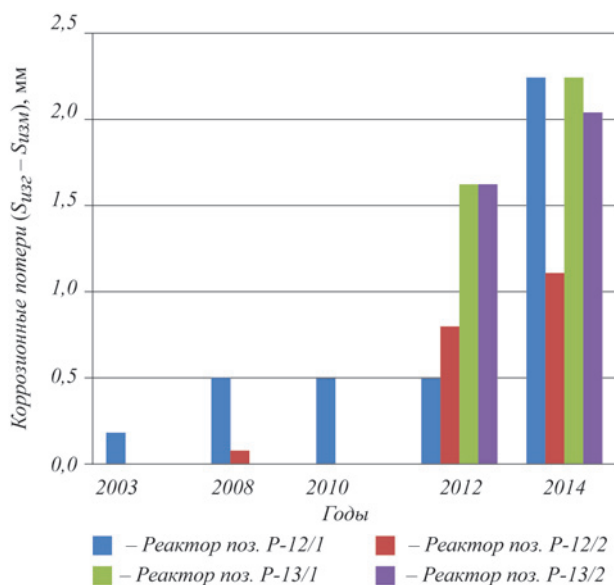


Рис.2. Коррозионные потери реакторов синтеза изопрена за период с 2003 по 2014 г. (приведена разница между изготовленной и измеренной толщиной элементов реакторов из сплава SB424)

Наиболее сильному коррозионному изнашиванию подвержены элементы трубного пространства (обечайки распределительных камер, теплообменные трубки), где технологической средой является реакционная масса и катализатор процесса – ортофосфорная кислота. Максимальная скорость коррозии зафиксирована для обечайки нижней камеры реактора поз. P-13/1. Она составляет 0,37 мм/год, что согласуется с данными, полученными в лабораторных условиях ОАО «ВНИИНефтехим».

Сравнение данных за период 2003–2008 гг. и 2008–2014 гг. показывает наличие двух пиков интенсивности коррозии реакторов: в 2008 и 2012 гг. Первый скачок (2008 г.) логично связать со сменой технологических параметров более агрессивными, тогда как резкое угонение стенок реакторов в 2012 г. сложно соотносить с какими-то внешними факторами. Данное наблюдение не согласуется с предположениями о линейном характере протекания коррозионных процессов в средах производства изопрена, встречающимися в литературе.

В источниках, касающихся теории коррозионных процессов, встречаются упоминания о существовании неустановленных факторов, влияющих на скорость коррозии металлов в агрессивных средах [4–6]. Я.М. Колотыркин, указывая на общность многих черт в анодном поведении различных металлов, отмечает также и то, что природа металла должна налагать на механизм его ионизации свой индивидуальный отпечаток.

Выяснение общности и особенностей кинетики растворения железа, хрома, никеля и их сплавов представляет особый интерес и составляет предмет ряда работ [7]. Анализ установленных зависимостей скоростей активного растворения железа, хрома, никеля и их сплавов от потенциала позволил выявить общую необычную закономерность. Она заключается в том, что для этих металлов свойственные электрохимическим реакциям тафелевские зависимости между скоростью растворения и электродным потенциалом наблюдаются лишь при потенциалах

выше некоторого значения, зависящего от природы металла, состава раствора и других переменных. При более низких потенциалах фиксируется отклонение поведения металлов от законов электрохимической кинетики. Отклонения имеют место в самых различных условиях и носят систематический характер. Для этих эффектов исследователями был предложен термин «аномальное явление при растворении металлов» (или «аномальное растворение»).

Зависимость скорости аномального растворения от природы металла и состава сплава варьируется для различных условий. Например, в достаточно кислых средах при прочих равных условиях эта скорость растет в ряду: никель, железо, хром. Для сплавов железо–хром в тех же условиях с ростом содержания хрома в сплаве скорость аномального растворения сначала возрастает, а затем достигает предела. Скорость аномального растворения железоникелевых сплавов с ростом содержания никеля (при не очень низких его концентрациях) снижается. При добавке к хромистой стали никеля в количестве 25% наблюдается сильное торможение аномального растворения. При этом скорость процесса приближается к скорости растворения чистого никеля.

Помимо механизма растворения металлов в агрессивной среде на скорость коррозии влияет и природа агрессивного компонента: его способность образовывать на поверхности металла пассивирующие пленки, или же наоборот, активировать ее.

Проблема стойкости сплава Инколой 825 в условиях одностадийного синтеза изопрена затронута также в работах ООО «НИУИФ-Инжиниринг». Приведены данные коррозионных испытаний образцов из различных хромо-никельмолибденовых сплавов, осуществленных в промышленных условиях работы реакторов. Перечень испытываемых материалов и их химический состав приведен в таблице.

Результаты промышленных испытаний в условиях работы реакторов синтеза изопрена (экспозиция образцов в течение 6...12 месяцев в верхней камере трубного пространства с парогазовой смесью и частично с жидкой фазой):

Сталь или сплав	Средняя скорость общей коррозии, мм/год
Incolloy 825	0,27
904L	0,47
12X18H10T	0,43
Hastelloy C2000A	0,001
Nicrofer 3127	0,03

Отчетливо видно, что на стойкость материала в исследуемой среде оказывает влияние содержание никеля. Определяющая роль данного легирующего элемента на устойчивость материала в средах производства изопрена подтверждает анализ ряда инцидентов, произошедших в период начала эксплуатации реактора P-12a по одностадийной схеме. Теплообменные трубы реактора выполнены из коррозионно-стойкого никележелезохромового сплава Инколой-825. Изначально в реакторе были смонтированы трубы, изготовленные в Японии (точные данные об изготовителе отсутствуют). После реконструкции они были заменены холодно-деформированными трубами, изготовленными по стандарту ASTM B163-04 фирмой TTI-TUBACEX TUBOS INOXIDABLES, S.A.

**Химический состав сталей и сплавов, установленных
на промышленные испытания в условиях работы реакторов синтеза изопрена**

Элемент	Содержание элемента, %			
	Nikrofer 3127 hMo	Nikrofer 4221 (Incolloy 825)	Hastelloy C2000 (alloy)	Cronifer 1925LC (сплав 904L)
Ni	31,50	43,53	Основа	25,5
Cr	27,00	22,21	23,0	21,0
Mn	1,48	0,34	–	0,01
Si	0,09	0,01	0,08	0,01
Mo	6,36	2,79	16,0	5,0
Cu	1,24	2,02	–	1,8
Ti	–	0,93	0,01	–
C	0,007	0,01	–	0,02
Co	–	–	–	–
Fe	Основа	28,16	–	Основа
S	0,004	0,004	–	0,002
P	0,013	–	–	0,02
Al	–	0,03	–	–
N	0,203	–	–	0,05

(Испания) [8]. В отличие от труб японского производства, отработавших 9 лет, трубы испанской поставки подверглись коррозионному изнашиванию за значительно более короткий срок эксплуатации. После полутора лет работы толщина некоторых трубок уменьшилась до 2,0 мм (при исходной – 5,0 мм), что привело к их разрушению (раздавливанию) в ходе гидравлических испытаний в октябре 2012 г.

Сравнительный анализ химического состава труб японской и испанской поставки [9] показал, что основным различием между японским и испанским материалом является количественное соотношение основных компонентов сплава: железа, хрома и никеля (рис. 3). В японской трубе содержание и никеля и хрома выше на несколько процентов, чем в испанской, в то время как железа примерно на 5% масс. меньше. При этом в ис-

панских трубах (во всех образцах) содержание никеля находится на низшем пределе, допускаемом стандартом ASTM B 163-04.

Наблюдаемые тенденции в коррозионном поведении хромоникелемолибденовых сплавов в условиях работы узла синтеза изопрена, как и приведенные литературные данные, иллюстрируют необходимость дополнительных исследований механизма коррозии, а также учета полученных данных при выборе материального оформления. Основной целью логично считать более точное определение нижней границы содержания никеля, хрома и молибдена в сплавах, которая обеспечит стойкость материалов в интересующих условиях. Полученный критерий можно использовать для экспресс-оценки химической стойкости вновь поставляемого оборудования (новые трубные пучки, детали реакторов и др.).

Список литературы

1. <http://eurochimgroup.com/en/pages/417/7/> Хабибулина В. Стадия одна – изопрена много. Нефтехимик 04.09.2009
2. <http://1st-name.ru/katalog/ru/kongress/s4/gilmanov> Гильманов Х.Х. Новая промышленная технология получения изопрена из формальдегида и изобутилена
3. <http://eurochimgroup.com/pages/435> Одностадийный процесс (Курарей)
4. Флорианович Г.М. Кинетика растворения железа, хрома, никеля и их сплавов в активном состоянии. Дис. д-ра хим. наук. М.: Науч.-иссл. Физ.-хим. Ин-т, 1984.
5. Колотыркин Я. М., Флорианович Г.М. Аномальное растворение металлов. Экспериментальные факты и их творческое толкование//Защита металлов. 1984. Т. 20. №1. С. 14-24.
6. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. Аномальные явления при растворении металлов//Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНИТИ, 1971, т.7.
7. Флорианович Г.М. Кинетика растворения железа, хрома, никеля и их сплавов в активном состоянии. Автореф. дис. д-ра хим. наук. М.: 1984.
8. ASTM B 163-08. Standard Specification for Seamless Nickel and Nickel alloys Condenser and Heat-Exchanger Tubes – 12 p.
9. Добротворский А.М., Романова Л.М., Латфуллин Р.Ф. ЗАО «НПО «Ленкор» – ОАО «Нижнекамскнефтехим»: техническая диагностика в модернизации производств//Technopolis XXI. 28, 2013.

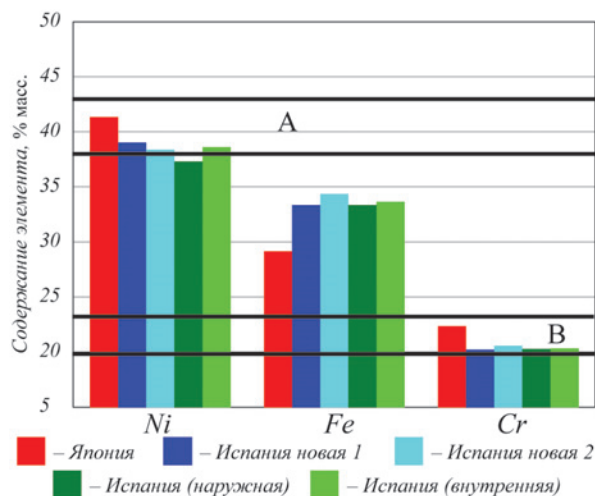


Рис.3. Сопоставление данных по составу основных компонентов Инколоя 825 для разных образцов. Жирными горизонтальными полосами выделены пределы содержания никеля (область А) и хрома (область В) в сплаве по стандарту ASTM B163-04