

ПРОДЛЕНИЕ РЕСУРСА ЭКСПЛУАТАЦИИ КРУПНОГАБАРИТНЫХ НАЛИВНЫХ РЕЗЕРВУАРОВ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ*

Академик НАН Украины **К. А. ЮЩЕНКО**, **Л. В. ЧЕКОТИЛО**, канд. техн. наук, **Г. Ф. НАСТЕНКО**, инж.
(Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины),

Ю. Б. ДАНИЛОВ, канд. техн. наук, **В. А. КАЧАНОВ**, канд. хим. наук, **А. И. КАБАШНЫЙ**, **С. Н. ИВАНУНА**, инженеры
(ОАО «Украинский научно-исследовательский и конструкторский институт химического машиностроения»),

В. Р. ДОРН, **В. В. ИЛИЕНКО**, **Н. В. АМБРОЗЯК**, **Б. П. КИСЛЫЙ**, **Т. М. ХОДАН**, инженеры
(ГП «Восточный горно-обогатительный комбинат»)

Рассмотрены возможные причины ускоренной коррозии элементов крупногабаритных наливных резервуаров со сталей типа Ст3 вместимостью до 3000 м³ для хранения концентрированной серной кислоты. Разработаны технические условия и технология ремонта резервуаров, позволяющие продлить ресурс их эксплуатации.

Ключевые слова: дуговая сварка, ремонт технологического оборудования, углеродистые стали, сварные соединения, коррозия, контроль качества, продление ресурса

На горно-металлургических предприятиях при производстве редких металлов, в частности, урановых концентратов для изготовления топливных элементов атомных электростанций, применяется большое количество серной кислоты. На сернокислых установках (СКУ) и сернокислых заводах (СКЗ) производится, как правило, концентрированная кислота с содержанием основного продукта 94,5...98,5 %.

Концентрированная серная кислота при температурах до 40...80 °С, как известно [1–3], малоактивна к обычным углеродным сталям. Поэтому основная часть оборудования СКУ, работающая при указанных температурах (железнодорожные [4], автомобильные цистерны, емкости для хранения кислоты и т. п.), на СКЗ изготавливается из углеродистых сталей марок Ст3 разных категорий раскисления и прочности по ГОСТ 14637–89 и ДСТУ 2651–94 (ГОСТ 380–94), сталей 10, 15 и 20 по ГОСТ 1050–74 и др. Ряд деталей запорной арматуры, колена, отводы и т. п. изготавливается из серого и ковкого чугуна. Преимущество этих материалов — приемлемая коррозионная стойкость, низкая стоимость, хорошая (для стали) или удовлетворительная (для чугуна) свариваемость. На Восточном горно-обогатительном комбинате (ВостГОК) СКУ оборудована крупногаба-

ритными наливными резервуарами-хранилищами концентрированной серной кислоты диаметром 20 м, высотой 9,54 м, вместимостью 3000 м³ (рис. 1). Резервуары сварены из листовой стали St3S (Польша, аналог стали Ст3сп2 по ГОСТ 14637–89) толщиной 16 мм (нижний), 14, 12, 10 и 8 мм (верхний пояс). Высота поясов 2 м, толщина днища 25 мм. Крышка имеет полусферическую форму, сварная, с люками для обслуживания. Давление в резервуаре атмосферное, местоположение резервуаров — открытый воздух. Сварку резервуаров выполняли с использованием электродов ER346 на базе низкоуглеродистой проволоки типа Св-08 с покрытием рутилкарбонатного вида [5] (аналог электродов марок АНО-4 и МРЗ по ГОСТ 9466–75 и ГОСТ 9467–75). Внешняя поверхность резервуаров красится. На внутренней поверхности, которая находится в контакте с концентрированной кислотой, имеет место



Рис. 1. Крупногабаритный резервуар из стали St3S вместимостью 3000 м³ для хранения серной кислоты

* Статья подготовлена по результатам выполнения целевой комплексной программы НАН Украины «Проблемы ресурса и безопасности эксплуатации конструкций, сооружений и машин» (2004–2006 гг.).

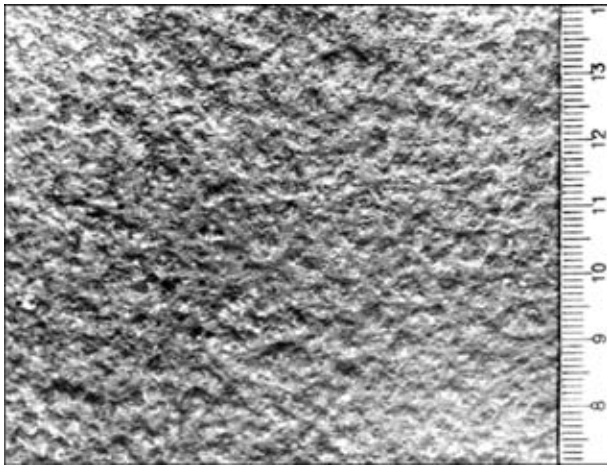


Рис. 2. Внешний вид внутренней поверхности резервуара по хранению концентрированной серной кислоты из стали St3S после 16-летней эксплуатации

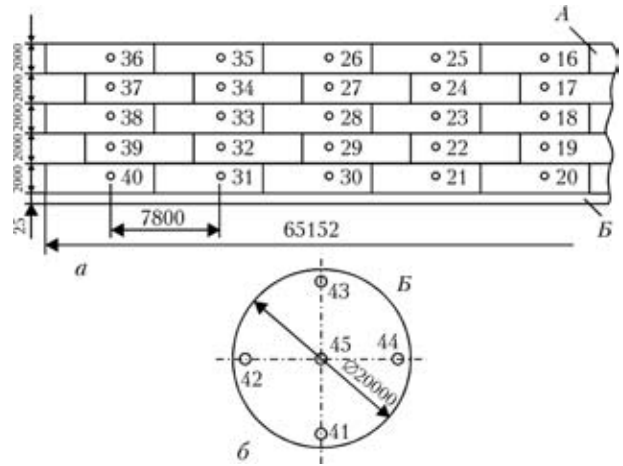
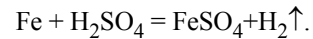


Рис. 3. Фрагмент развертки обечайки (а) и план днища (б) хранилища концентрированной серной кислоты № 1 из стали St3S с нумерацией реперных точек для проведения толщинометрии

общая равномерная коррозия и локальная — язвенно-точечного типа (рис. 2). Скорость общей коррозии обечайки и днища сравнительно небольшая (рис. 3 и табл. 1). Так, за 16 лет эксплуатации глубина коррозии верхнего (пятого) пояса хранилища № 1 составила 0,2...0,5 мм, нижнего (первого) 1,8...2,3 мм, днища 0,8...1,9 мм, что составляет соответственно в среднем 0,01...0,03; 0,11...0,14 и 0,05...0,12 мм/год. Глубина язв 0,1...1,0 мм, диаметр от 0,5 до 2 мм. Наблюдаются язвы большего диаметра — до 5...8 мм.

При контакте углеродистой стали с серной кислотой в результате коррозии образуется сульфат

железа $FeSO_4$ и эквивалентное количество водорода согласно реакции [2]:



Вследствие малой растворимости в кислоте сульфат железа $FeSO_4$ осаждается тонким слоем на поверхности резервуара и замедляет коррозионное повреждение металла. Серная кислота как окислительный реагент вызывает пассивацию поверхности металла. Водород, который выделился в ходе реакции, частично диффундирует в металл, накапливается в местах дефектов, неметаллических включений и на границах зерен. Это может при-

Таблица 1. Изменение толщины стенки и днища резервуара серной кислоты № 1 ВостГОК* по годам

Номер пояса обечайки	Толщина стенки обечайки, мм	Номер точки измерения толщины обечайки	Измеренная толщина обечайки, мм				Номер точки измерения толщины обечайки	Измеренная толщина обечайки			
			1994	1996	2000	2002		1994	1996	2000	2002
5	8	36	7,6	7,6	7,6	7,5	26	7,8	7,8	7,7	7,5
4	10	37	9,0	9,0	9,0	8,7	27	9,4	9,4	9,3	9,0
3	12	38	10,5	10,5	10,3	10,0	28	10,6	10,4	10,0	9,7
2	14	39	12,4	12,3	11,9	11,6	29	12,7	12,6	12,3	12,0
1	16	40	14,2	14,2	13,7	13,4	30	13,9	13,9	13,7	13,4

Окончание табл. 1

Номер точки измерения толщины обечайки	Измеренная толщина обечайки, мм				Номер точки измерения толщины днища	Измеренная толщина обечайки, мм			
	1994	1996	2000	2002		1994	1996	2000	2002
16	7,8	7,7	7,6	7,5	41	24,2	24,0	—	23,5
17	9,5	9,3	9,2	9,0	42	23,5	23,4	—	23,3
18	10,5	10,4	10,2	10,0	43	24,7	24,3	—	24,2
19	12,3	12,2	12,2	12,0	44	23,5	23,3	—	23,1
20	14,2	13,8	13,7	13,6	45	23,2	22,9	—	23,5

* Резервуар № 1 находится в эксплуатации с III квартала 1984 г. до сегодня.

Таблица 2. Механические свойства основного металла и сварных швов контрольных сварных соединений из стали St3S и Ст3сп2, выполненных электродами марки УОНИИ-13/55 при комнатной температуре

Испытуемые образцы	Статическое растяжение					Ударная вязкость	
	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %	Относительное сужение, %	Место разрушения образца	Место надреза типа U образца	Ударная вязкость KCU, Дж/см ²
Сталь St3S, толщина 13 мм	240,0 237,5	423,5 414,5	38,3 36,7	65,9 62,0	–	Поперек проката	246,3 250,0
Сталь Ст3сп2, толщина 16 мм	252,8 260,8	463,1 461,1	35,7 32,7	57,2 59,8	–	То же	300,0 244,3
Сварное соединение Ст3сп2 + St3S, толщина 16 + 13 мм	–	411,0 419,0	–	–	По менее прочной стали St3S	По середине шва	283,9
Образцы из металла шва	399,8 365,9	520,1 521,8	28,3 31,3	75,6 73,9	–	Поперек длины шва	270,0
Требования ГСТУ 3-17-191–2000 к металлу шва	–	Не ниже σ_v менее прочной стали	Не ниже 18 %	–	–	–	KCU не менее 50 Дж/см ²

вести к возникновению высокого уровня напряжений, выпучивания металла и коррозионного растрескивания (КР) [6, 7]. Чем выше чистота стали, используемой для изготовления оборудования, тем меньше вероятность образования трещин типа КР. Заметим, что в наливных резервуарах из углеродистой стали St3S, работающих в описанных условиях, трещины типа КР встречаются редко. За 22 года эксплуатации резервуаров на ВостГОК зафиксировано лишь два случая образования трещин этого типа. Один из них — трещина в днище резервуара № 4. В сварном шве образовалась сквозная продольная трещина длиной около 70 мм с выходом в основной металл по правую и левую сторону от сварного шва примерно до 50 мм. Дефекты типа выпучивания обечайки и днищ резервуаров не зафиксированы. Детали из обычного низколегированного чугуна более чувствительны к возникновению трещин типа КР, что, очевидно, можно объяснить высоким содержанием углерода [6, 7] и низкой пластичностью чугуна.

Выделяемый водород накапливается также в верхней части резервуара. Поэтому при проведении технологических работ (сварка, резка, подогрев и др.) резервуар необходимо тщательно продувать.

В процессе эксплуатации резервуаров на крышках в результате коррозионного повреждения могут образовываться несплошности, через которые в резервуар попадают влага, дождь, снег. В этом случае на зеркале налива могут образовываться зоны с низкоконцентрированной серной кислотой, которая приводит к ускоренному локальному коррозионному повреждению металла. Такой случай, в частности, был зафиксирован при эксплуатации одного из резервуаров ВостГОК.

В ходе многолетней эксплуатации хранилищ концентрированной серной кислоты, которые входят в состав СКУ, в нижней части резервуаров накапливаются продукты коррозии (осадок) на базе сульфатов железа. Так, в резервуаре № 1 ВостГОК за 16 лет эксплуатации накопилось около 120 т осадка, в резервуаре № 15 — около 100 т. В 2000 г. эксплуатация этих резервуаров была уже практически невозможна. Удаление осадка через люки в крышке резервуара является трудоемким процессом и, кроме того, недопустимо по условиям безопасности [8]. Удаление осадка из резервуара целесообразно делать сразу после слива кислоты, так как в верхней части осадка наблюдается ускоренная коррозия стенки обечайки. В резервуаре № 5 по этой причине произошло коррозионное повреждение обечайки. В результате пришлось заменить нижнюю часть нижнего пояса высотой 700 мм по всему периметру резервуара.

Для удобства очистки резервуаров от осадка в нижнем поясе газокислородным способом вырезали технологическое окно высотой 850...1050 мм, шириной 850 мм. Вырезка такого окна облегчила и ускорила не только удаление осадка из резервуара, но и выполнение других операций: дезактивацию резервуаров, промывку, продувку, осмотр коррозионного состояния внутренней поверхности резервуаров, проведение ремонтных работ по сварке и наплавке зон, поврежденных коррозией.

Институт электросварки им. Е. О. Патона, ОАО «УкрНИИХиммаш» и ВостГОК разработали нормативную документацию и технологию ремонта указанных резервуаров. Перед началом ремонта проводилось техническое диагностирование резервуаров с учетом требований ДСТУ 4046–2001 и ГСТУ 3-020–2001 [9, 10]. Выполнялась толщинаметрия обечайки и днищ резервуаров в реперных



точках (см. табл. 1), геодезическая проверка горизонтальности днищ и вертикальности стенок обечаек, зачистка абразивным способом дефектных мест, тщательный визуально-оптический осмотр всех швов и поврежденных коррозией зон. В сомнительных местах проверяли полноту удаления мест коррозионного повреждения, сварочных дефектов (подрезов, пор и др.), трещин методами цветной и ультразвуковой дефектоскопии. Из стали St3S, вырезанной из технологического окна, вставки из стали СтЗсп2, которая вваривалась в окно обечайки, и участков днищ, подлежащих ремонту, сваривали контрольные образцы. Испытания качества контрольных образцов подтвердили правильность выбора сварочных параметров (марка стали СтЗсп2 для вставок в окна при замене дефектных мест в обечайках и днищах, типы кромок сварных швов, марки сварочных электродов, режимы сварки и наплавки и др.), заложенные в технические условия на ремонт (см. табл. 2).

Подготовку к сварке, наплавке и ремонту проводили с соблюдением действующих в отрасли нормативов [10, 11]. Обработку кромок типа С21 по ГОСТ 5264–80 под сварку вставок в технологические окна и при ремонте дефектных зон обечаек проводили одинаково по всему контуру с раскрытием на внешнюю часть резервуара. Аналогично выполняли приварку вставки в обечайку при замене части нижнего пояса в резервуаре № 5. При замене части днища в резервуаре № 5 и ремонте днища в зоне КР на резервуаре № 4 сварку проводили на остающейся подкладке. В корне шва внутри резервуара проводили выборку металла шлифмашиной, контроль полноты удаления непроваренного металла — методом цветной дефектоскопии и заварку корня шва — за один-два прохода. Для ремонта использовали электроды марки УОНИИ-13/55. Наплавку поврежденных коррозией участков днищ и сварных швов с целью недопущения отрыва наплавленного металла выполняли с наложением подслоя электродами УОНИИ-13/45 и последующей наплавкой слоев электродами УОНИИ-13/55. После ремонта сварные соединения и места наплавки подвергали визуально-оптическому, ультразвуковому контролю и контролю на плотность (керосиновая проба) [12]. При необходимости отдельные сварные соединения и места наплавки контролировали методом цветной дефектоскопии.

The paper deals with the possible causes for accelerated corrosion of elements in large-sized filled tanks of steels of St3 type of up to 3000 m³ capacity for storage of concentrated sulphuric acid. Technical conditions and technologies of tank repair have been developed. The residual life of repaired tanks has been extended with subsequent examination of the corrosion state at specified intervals

Отремонтировано четыре резервуара: № 1 в 2000 г. (замена вставки в технологическом окне в связи с образованием трещины типа КР в сварном шве); № 2 (замена волнистой части обечайки), № 4 (ремонт днища в зоне КР) и в 2005 г. № 5 (замена части обечайки и днища). Продлен ресурс эксплуатации сосудов с ежегодным переосвидетельствованием.

Выводы

1. Разработана технологическая документация и сделан ремонт четырех крупногабаритных наливных резервуаров из стали St3S (аналог стали СтЗсп2) вместимостью 3000 м³ для хранения концентрированной серной кислоты.
2. Продлен ресурс эксплуатации резервуаров с последующим ежегодным осмотром коррозионного состояния.
3. Технология и рекомендации могут быть распространены на другие резервуары из углеродистых сталей для хранения коррозионных продуктов.

1. Дятлова В. Н. Коррозионная стойкость металлов и сплавов. — М.: Машиностроение, 1964. — 199 с.
2. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Теория коррозии и коррозионно-стойкие сплавы. — М.: Металлургия, 1986. — 360 с.
3. Сухотин А. М., Зотиков В. С. Химическое сопротивление материалов. — Л.: Химия, 1975. — 251 с.
4. Гладыревская С. А. Продление срока службы серно-кислотных цистерн // Железнодорож. трансп. — 1964. — № 6. — С. 77–79.
5. Elektrody do Elektrycznego Lukowego spawania. Producente. — Huta Baildon, 1972.
6. Арчаков Ю. И. Водородная коррозия стали. — М.: Металлургия, 1985. — 104 с.
7. Василенко І. І., Шульте О. Ю., Радкевич О. І. Вплив хімічного складу та технології виробництва сталей на їх чутливість до водневого тріщиноутворення та сірководневого корозійного розтріскування. Огляд зарубіжних досліджень // Фіз.-хім. механіка матеріалів. — 1990. — 26, № 4. — С. 8–22.
8. Правила безопасности для производств основной химической промышленности. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Недра, 1980.
9. ДСТУ 4046–2001. Обладнання технологічне нафтопереробних, нафтохімічних і хімічних виробництв. Технічне діагностування. Загальні технічні вимоги.
10. ДСТУ 3-020–2001. Зварювання плавленням металевих матеріалів в хімічному та нафтовому машинобудуванні.
11. Правила технической эксплуатации резервуаров и интрукции по их ремонту. — М.: Недра, 1988.
12. ДНАОП 1.3. 00-8.02–93. Проведение работ по оценке остаточной работоспособности технологического оборудования нефтеперерабатывающих, нефтехимических и химических производств. — Киев, 1993.

Поступила в редакцию 14.02.2006