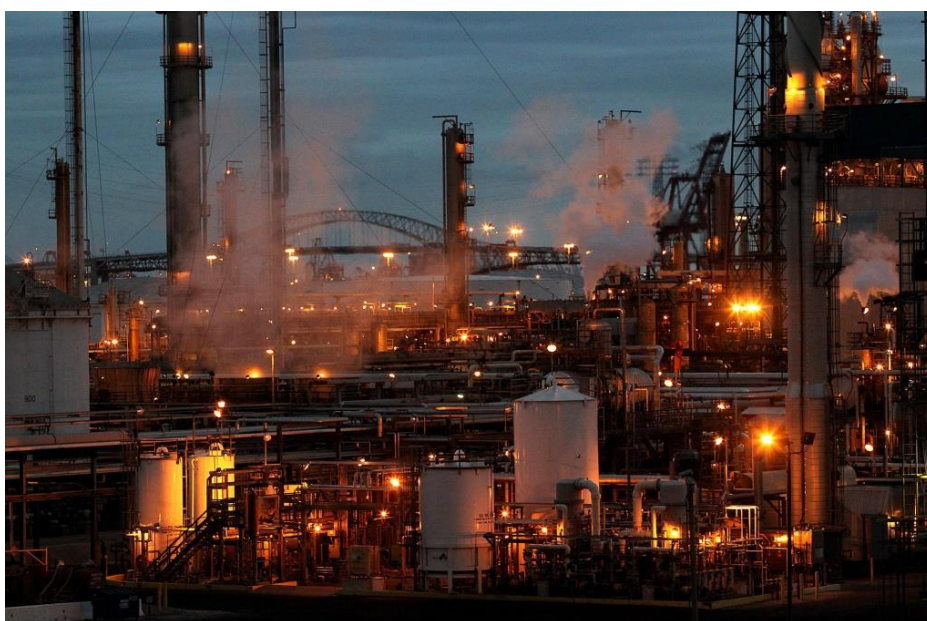


Открытый урок преподавателя Неверовой Ольги Сергеевны

15 декабря 2021 года прошел открытый урок преподавателя Неверовой Ольги Сергеевны в группе 102 по специальности 15.02.01 Монтаж и техническая эксплуатация промышленного оборудования (по отраслям).

Учебная дисциплина «Технологическое оборудование»

Тема открытого урока: «Коррозия нефтехимического оборудования.
Методы борьбы с коррозией»



Тема занятия: «Коррозия нефтехимического оборудования. Методы борьбы с коррозией».

Цель урока: изучить механизм коррозии технологического оборудования, выявить методы борьбы с коррозией.

Задачи урока:

Образовательная:

- ознакомить студентом с понятием коррозии;
- изучить методы защиты металлов от коррозии;
- изучить специфику коррозионных разрушений нефтеперерабатывающего оборудования;
- обеспечить формирование умений применять полученные знания для конкретных практических заданий.

Развивающая:

- развивать умение сравнивать, обобщать, делать самостоятельные выводы;
- формирование умений анализировать на основе нескольких источников;
- развитие логического мышления, познавательного интереса;
- развить умение рационально организовать свой труд.

Воспитательная:

- воспитать чувство ответственности за результаты собственной работы, самодисциплины;
- воспитывать осознанное отношение к приобретению знаний;
- прививать интерес к будущей профессии.

Выполнение данной работы способствует развитию у студентов общих и профессиональных компетенций:

ОК 1. Понимать сущность и социальную значимость своей будущей профессии, проявлять к ней устойчивый интерес

ОК 2. Организовывать собственную деятельность, выбирать типовые методы и способы выполнения профессиональных задач, оценивать их эффективность и значимость

ОК 3. Принимать решения в стандартных и нестандартных ситуациях и нести за них ответственность

ОК 4. Осуществлять поиск и использование информации, необходимой для эффективного выполнения профессиональных задач, профессионального и личностного развития

ОК 5. Использовать информационно-коммуникационные технологии в профессиональной деятельности

ОК 6. Работать в коллективе и команде, эффективно общаться с коллегами, руководством, потребителями

ОК 7. Брать на себя ответственность за работу членов команды (подчиненных), за результат выполнения заданий

ПК 2.2. Выбирать методы регулировки и наладки промышленного оборудования в зависимости от внешних факторов

ПК 2.3. Участвовать в работах по устранению недостатков, выявленных в процессе эксплуатации промышленного оборудования

ПК 2.4. Составлять документацию для проведения работ по эксплуатации промышленного оборудования

Форма организации занятия: комбинированный урок.

Организация деятельности на занятии:

- групповая;
- работа с источниками;
- индивидуальная.

Оборудование:

- наглядный раздаточный материал;
- мультимедийная презентация;
- экран и демонстрационный проектор.

Ход урока:

1. Организационный этап.
2. Формулировка темы урока.
3. Актуализация знаний учащихся. Подготовка к изучению нового материала.
4. Изучение нового материала и поэтапное закрепление его.
5. Основные выводы по уроку, закрепление изученного материала.
6. Домашнее задание.

Ход урока

1. Организационный этап

Приветствие преподавателя и учащихся, проверка посещаемости и готовности к уроку.

2. Формулировка темы урока.

Вступительное слово преподавателя: Коррозия металлов является одним из основных факторов, снижающих надежность и долговечность технологического оборудования.

Под коррозией металлов обычно понимают самопроизвольное разрушение металлов, вследствие их физико-химического взаимодействия с окружающей средой, агрессивной атмосферой, растворами кислот, щелочей, солями, различными газами. Агрессивность технологических сред определяется присутствием в них коррозионных агентов, находящихся в нефти или образующихся в процессе ее переработки: кислорода, углекислого газа, элементарной серы, окислов серы, полиотионовых кислот, следов серной кислоты, нафтеновых кислот, окислов ванадия. Вызываемые ими формы коррозионных разрушений могут быть различными: общая или язвенная коррозия, питтинг, коррозионное растрескивание, избирательная коррозия, коррозия под осадком, газовая коррозия, коррозионная эрозия, щелевая коррозия и др.

К числу наиболее опасных следствий, вызываемых коррозией, является потеря металлом важных технологических свойств (механической прочности, некоторых физико-химических свойств, твердости и т.д.).

Сегодня поговорим о воздействии коррозии на нефтехимическое оборудование, а так же изучим методы борьбы с этим «врагом».

3. Актуализация знаний учащихся. Подготовка к изучению нового материала.

С вопросами коррозии вы сталкивались ранее при изучении химии, материаловедения, технической механики.

Ответьте на вопросы:

1. Какие виды коррозии вы знаете?
2. Какой тип коррозии наиболее опасен и почему?
3. Какие факторы влияют на скорость коррозии?
4. Какие металлы и сплавы имеют коррозионную стойкость?

Оборудование для нефтехимических предприятий изготовлено из самых разнообразных сталей и сплавов, а также неметаллических материалов. Со временем это оборудование разрушается вследствие коррозионных процессов, что приводит к экономическим потерям и создает предпосылки для экологических катастроф.

Различают прямые и косвенные коррозионные потери.

Под прямыми потерями понимают стоимость замены прокорродировавших конструкций и машин или их частей, например, затраты на перекраску конструкций для предотвращения ржавления или эксплуатационные затраты, связанные с катодной защитой трубопроводов. Прямые потери включают также расходы, связанные с использованием коррозионно-стойких металлов и сплавов вместо углеродистой стали, а также стоимость нанесения защитных металлических покрытий, стоимость ингибиторов коррозии, затраты на кондиционирование воздуха складских помещений для хранения металлического оборудования.

Косвенные потери – это потери продукта в результате утечки, потери производительности агрегата, загрязнение продуктами коррозии целевого продукта, завышенный расход металла вследствие завышенных допусков на коррозию.

Поэтому изучение коррозионных процессов, методов защиты от коррозии и своевременным мониторингом позволит минимизировать потери от коррозии. Какие же знания нужны будут нам для этого?

1. Статистика отказов нефтехимического оборудования.
2. Специфика коррозионных разрушений оборудования НПЗ.
3. Принципы выбора конструкционных материалов для оборудования.
4. Влияние конструктивных элементов оборудования на процесс коррозии.
5. Способы защиты от коррозии.

4. Изучение нового материала и поэтапное закрепление его.

В новых экономических условиях предприятия зачастую эксплуатируют оборудование и трубопроводы до их полного выхода из строя. Значительная часть сооружений исчерпала свой плановый ресурс и вступает в период интенсификации отказов, например резервуарный и газгольдерный парк потенциально опасных химических, нефтехимических нефтегазоперерабатывающих и азотных производств изношен на 60-80%.

Анализ причин отказов и аварий нефтегазовых сооружений свидетельствует о преобладающем влиянии коррозионного фактора. Согласно таблице 1 в нефтеперерабатывающей промышленности и на транспорте нефти и газа 70% отказов происходит по причине коррозионных повреждений.

Из общего количества отказов промысловых трубопроводов свыше 70% аварий приходится на так называемую ручейковую коррозию.

Таблица 1

Статистика отказов оборудования нефтегазовых систем

Система	Вид отказа				
	Коррозия, %	Брак строительно- монтажных работ, %	Брак материалов, %	Механические повреждения, %	Нарушение режима эксплуатации, %
Нефтеперерабатывающая промышленность и транспорт нефти	70	15	2	10	3
Газопроводы	36,7	10	13,3	13,9	26,1
Внутрипромысловые трубопроводы	95	2,8	0,8	0,6	0,8

Проблема антикоррозионной защиты нефтехимического оборудования приобрела в настоящее время первостепенное значение и требует практического решения. При проектировании установок необходимо провести первичный анализ доступа и расположения потенциальных мест коррозионных разрушений, так как многие проблемы появляются только после того, как аппараты или другие изделия были отданы в эксплуатацию. Проведение мероприятий для решения коррозионных проблем во время работы аппарата или какого-то изделия может быть очень дорогим занятием, а в некоторых случаях это сделать просто невозможно.

Оборудование и трубопроводы нефтеперерабатывающих производств эксплуатируются в условиях воздействия на металл водорода, сероводорода, свободной серы, тиолов, хлоридов, хлороводорода, влаги, карбоновых и полиционовых кислот и т. п., причем в широком интервале температур и давлений. Скорость коррозии металлических конструкционных материалов в технологических средах многих нефтеперерабатывающих процессов достаточно высока с точки зрения промышленной безопасности эксплуатируемых объектов, в связи с чем осуществляется постоянный контроль технического состояния оборудования. Определенные сложности могут возникать также вследствие вторичных проявлений коррозии. Под этим имеется в виду образование во внутренних полостях оборудования и

трубопроводов отложений, состоящих из продуктов коррозии металла оборудования. Такие отложения образуются, например, на катализаторах в процессах гидроочистки и риформинга, на поверхностях теплообмена в теплообменниках и печных змеевиках, что может приводить к определенным технологическим осложнениям.

По характеру проявления разрушение оборудования может быть постепенным и внезапным.

Постепенное разрушение связано с протеканием общей коррозии металла и обычно обнаруживается и контролируется в период ревизии при ремонтных работах. Такое разрушение оборудования достаточно легко прогнозируется при отсутствии серьезных отклонений от технологического режима.

Внезапное разрушение связано с локальными видами коррозии (питтинговая, язвенная, межкристаллитная) и коррозионным растрескиванием, прогнозирование и контроль которых сложны и неоднозначны.

Для правильной оценки работоспособности оборудования и определения его остаточного ресурса необходимо учитывать коррозионную агрессивность технологических сред на всех этапах эксплуатации оборудования, включая агрессивность технологических сред и особенности химико-технологических методов защиты при работе установок в регламентном режиме, агрессивность конденсатов, образующихся при пропаривании аппаратов, а также состав присутствующих в них отложений.

Операция пропаривания оборудования осуществляется перед проведением ремонтных работ в целях удаления из аппаратов и трубопроводов остатков углеводородных продуктов и токсичных газов, которые, кроме того, могут самовозгораться за счет содержания пиррофорных соединений железа при вскрытии оборудования и поступления в него кислорода воздуха. При пропаривании оборудования в результате конденсации пара происходит растворение присутствующих в аппаратуре

отложений с образованием конденсатов различной степени агрессивности, стекающих по стенкам аппаратов. В этом случае металл оборудования подвергается электрохимической коррозии под действием концентрированных электролитов.

При простое и пропаривании оборудования установок некоторые соединения, присутствующие в отложениях аппаратов и трубопроводов, под действием кислорода воздуха способны окисляться. При взаимодействии сульфидов железа с кислородом воздуха и атмосферной влагой в период простоя образуются полиотионовые кислоты. Такие среды способны вызвать коррозионное растрескивание оборудования, изготовленного из аустенитных нержавеющей сталей или имеющего аустенитные сварные швы.

Давайте разберемся какие материалы целесообразнее применяют для изготовления оборудования.

В нефтепереработке в качестве конструкционных материалов широко применяются углеродистые и низколегированные стали и чугуны, поскольку при большой металлоемкости и габаритах аппаратуры применение высоколегированных сталей и цветных металлов и сплавов ограничивается экономическими соображениями.

Для изготовления аппаратов используют стали различных марок:

- углеродистая сталь обыкновенного качества Ст0, Ст1, Ст3 (фланцы, болты, валы, трубные решетки, корпуса);
- высококачественная углеродистая сталь (корпуса, днища, детали эмалированной аппаратуры, а также аппаратура, работающая при высоких давлениях и при температуре от -40 до $+450^{\circ}\text{C}$ и т.д.);
- стальное литье (реакторы типа автоклавов, фасонные детали и т.д.); листовая сталь (аппараты, работающие под давлением до 60 атм. и температуре 450°C);
- легированные (специальные) стали – нержавеющей, кислотостойкие, жаропрочные и т.д. (аппараты, выдерживающие воздействие кислот и щелочей при нормальной и повышенной температуре), различные

специальные сплавы, такие как ферросилид и др. (аппараты, работающие в условиях воздействия азотной и соляной кислот).

Наиболее часто применяют следующие марки чугунов: серый чугун (корпуса аппаратов), ковкий и высокопрочный чугун (отдельные детали аппаратов, обладающие высокой прочностью); щелочестойкие чугуны (аппараты, работающие в условиях воздействия растворов едкого натра и едкого кали).

Многие цветные и редкие металлы обладают повышенной устойчивостью к действию химически агрессивных сред и поэтому находят применение при изготовлении химической реакционной аппаратуры. Из цветных металлов наибольшее применение имеют алюминий (аппараты, работающие при воздействии азотной кислоты и температуре $<150^{\circ}\text{C}$ под нормальным давлением); медь и никель (аппараты, работающие в условиях воздействия горячих химически агрессивных сред).

Из редких металлов в аппаратостроении чаще других используют тантал (аппаратура, стойкая к воздействию горячей соляной кислоты или смеси HCl и HNO_3 кислот при температуре до 350°C и давлении до 70 атм.); титан (облицовка внутренних поверхностей реакторов, работающих в условиях воздействия уксусной кислоты, растворов хлористого магния и т.п.; цирконий (аппараты, работающие в условиях воздействия щавелевой кислоты) и др.

Рассмотрим основные методы коррозионной защиты.

Нанесение защитных покрытий. По первому методу металл изолируют от окружающей среды при помощи нанесения на его поверхность различных покрытий, более устойчивых к воздействию агрессивной среды, чем сам металл. При этом необходимо, чтобы покрытие само не корродировало. Покрытие должно быть сплошным, хорошо держаться на металлической основе в спокойном состоянии и при различного рода механических и термических воздействиях. Изоляция металла от окружающей среды приводит к тому, что коррозионная стойкость металла изменяется в нужную

нам сторону, а функциональные свойства изделия, изготовленного из этого металла, не изменяются.

Все защитные покрытия делят на металлические и неметаллические. Они бывают анодные и катодные. Если покрытие имеет более электроотрицательный потенциал, чем защищаемый металл, то оно называется анодным. По отношению к железу анодными покрытиями являются цинк, кадмий. Анодные покрытия на железе обладают невысокой коррозионной стойкостью и применяются обычно для защиты металлоизделий от атмосферной коррозии или же от коррозии в нейтральных средах. Покрытия, которые имеют более положительный, чем защищаемый металл, потенциал, называются катодными. К числу катодных покрытий на железе относятся покрытия медью, никелем, оловом, свинцом, хромом.

По способу нанесения различают гальванические, химические, диффузионные, металлизационные и механотермические покрытия.

Неметаллические покрытия в зависимости от их природы можно разделить на две большие группы: материалы органического происхождения, материалы неорганического происхождения.

Первые покрытия представляют собой высокомолекулярные пленки естественного или искусственного происхождения. Наиболее широко в практике защиты от коррозии используются покрытия лаками и красками. В последние годы в качестве связующих широко используют синтетические смолы (фенолоформальдегидные, полихлорвиниловые, акриловые, алкидные). Эти смолы высыхают, образуя пленки, либо за счет испарения растворителей, либо вследствие полимеризации при термической обработке. Широко распространенными лакокрасочными материалами являются алкидные, алкидно-мочевинные, перхлорвиниловые эмали. В качестве термостойких эмалей применяют лакокрасочные покрытия на основе кремнийорганических смол.

Из материалов неорганического происхождения весьма распространенным средством защиты являются эмалевые покрытия, представляющие собой разновидность стекла (сплавы различных силикатов).

Эмали изготавливаются из полевого шпата, кварца, буры, тугоплавких окислов (TiO_2 , BeO , ZrO_2 , MgO и прочие). Тщательно измельченные компоненты наносятся в виде суспензии на поверхность изделия и подвергаются высокотемпературной обработке в печи. В результате на поверхности образуется стеклообразная пленка, заполняющая все неровности и углубления на поверхности металла.

Повышения коррозионной стойкости металла можно добиться также путем легирования его металлами, более коррозионностойкими в данных условиях эксплуатации.

Применение ингибиторов. Второй метод защиты основан на изменении свойств агрессивной среды, путем обработки различного рода реагентами или введения добавок, снижающих ее агрессивность. Так, если причиной коррозии является растворенный в электролите кислород, то его удаляют в специальных деаэраторах или вводят специальные поглотители кислорода – сульфит натрия, гидразин гидрат и т.п.

Для снижения агрессивности кислых, солевых, щелочных и иных растворов в них вводят ингибиторы коррозии. Преимущество ингибиторов, по сравнению с другими методами защиты, заключается в том, что они позволяют использовать дешевые конструкционные металлы вместо специальных, улучшают санитарные условия труда, сохраняют механические свойства металла.

В качестве ингибиторов используют различные алифатические и ароматические амины (моноэтаноламин, триэтиламин и др.), гетероциклические азотсодержащие соединения (гексаметиленмин) и их соли с азотистой, бензойной кислотами, а также некоторые неорганические соединения. Для защиты изделий от атмосферной коррозии применяют летучие ингибиторы.

К третьей группе методов защиты относятся *электрохимические методы*. Их подразделяют на катодную и анодную защиту. При катодной защите отрицательный полюс источника тока соединяют с защищаемым объектом (трубопровод в почве, свая в воде), который, таким образом, является катодом, а к положительному полюсу (т.е. аноду) присоединяют дополнительный электрод (обычно чугунный или стальной лом). Анодная защита осуществляется наложением на защищаемый объект анодного тока такой величины, чтобы сдвинуть потенциал этого объекта в пассивную область. Метод анодной защиты применим только к металлам и сплавам, которые легко пассивируются при анодной поляризации малыми токами (главным образом, переходные металлы и их сплавы), и не применимы для Zn, Mg, Cu, Ca, Ag, сплавов на основе меди.

Весьма перспективными являются различного рода *комбинированные методы защиты*. К их числу следует отнести катодную защиту с одновременным созданием на металле защитных пленок или с одновременным введением в агрессивную среду ингибиторов, а также применение ингибированных пленочных и лакокрасочных покрытий и т.п.

И наконец, одним из методов борьбы с коррозией является *рациональное конструирование* и правильная с коррозионной точки зрения эксплуатация металлических сооружений. Так, например, известно, что неудачное конструирование химической аппаратуры, других металлических конструкций явилось причиной создания застойных зон, зазоров, неплотностей, концентраций механических и тепловых напряжений, что привело в конечном счете к интенсивной коррозии и к разрушению.

Между тем в процессе конструирования того или иного узла можно предусматривать в ряде случаев такие решения, которые сводили бы к минимуму возможности возникновения коррозии. С этой точки зрения при конструировании важно учитывать такие факторы, как возможность появления контактов разнородных металлов, наличия щелей и зазоров,

застойных зон; появления напряжений, характер обработки поверхности и т.д.

Экспериментально установлено, что гладкие поверхности металла по сравнению с грубой, шероховатой, обладают большей стойкостью к коррозии. Гладкая поверхность металла имеет меньше различных дефектов в виде зазоров, царапин и т.д., которые могут явиться причиной образования очагов коррозии.

При конструировании оборудования приходится часто применять разнородные металлы. Об опасности контакта различных металлов в первом приближении можно судить по величине стандартных электродных потенциалов металлов. Здесь желательно использовать сочетание металлов, находящихся как можно ближе друг к другу в электрохимическом ряду напряжений.

Одним из эффективных мероприятий, препятствующих контактной коррозии, является нарушение замкнутости электрической цепи разнородных металлов, образующих гальваническую пару, путем изоляции их друг от друга диэлектриком. В качестве изолирующего материала применяются различные неметаллические материалы.

Далее следует делать изготовление контактируемых деталей с различной величиной поверхности. При этом деталь с наименьшей поверхностью должна быть выполнена из более благородного металла (различные крепления, втулки, вентили и т.д.). Однако это не всегда возможно.

Повышение температуры является одним из важных факторов, обуславливающих коррозию металлов. Обычно чем выше температура, тем интенсивнее протекают коррозионные процессы. Не меньшее значение имеет наличие в аппарате неравномерно обогреваемых участков. Опыт эксплуатации различных тепловых установок показал, что неправильное их конструирование может вызвать возникновение местного перегрева, неравномерное омывание поверхности металла жидкостью и тому подобные

явления, усиливающие процесс коррозии. Поэтому аппараты, нагреваемые и охлаждаемые с помощью рубашек, должны быть снабжены мешалками, которые устанавливаются с таким расчетом, чтобы жидкость двигалась вдоль теплопередающей поверхности с постоянной скоростью. Это способствует предупреждению термогальванической коррозии, возникающей вследствие разницы температур на поверхности металла.

Змеевики, кипятильники и другое оборудование для нагрева агрессивных жидкостей должны конструироваться с таким расчетом, чтобы их поверхности нагрева были полностью погружены в жидкость, имеющую устойчивую температуру.

Установлено, что напряжения оказывают определенное влияние на коррозию металлов. При сварке металлов в зоне наплавленного валика металла и параллельно ему возникают весьма большие остаточные напряжения.

При конструировании сварных узлов и деталей для снижения остаточных напряжений в металле после его сварки следует принимать ряд предупредительных мер: избегать в конструкциях скопления швов, в особенности дающих большие поперечные сечения.

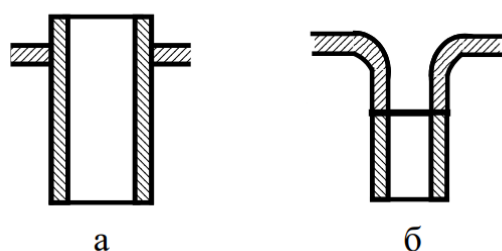


Рисунок 1. Варианты приварки патрубков к аппарату

При приварке патрубков больших диаметров для обеспечения плавного перехода от стенки корпуса к патрубку применяются конструкции с отбортовками (рис. 1, б). Конструкция по типу (б) наиболее рациональна, так как сварка внешнего кольцевого шва не оказывает значительного влияния на напряжения в корпусе или днище аппарата.

После приваривания патрубка по типу (а) необходим местный отжиг во избежание возникновения усадочных напряжений в кольцевом шве. В рационально сконструированном сварном шве, кроме уменьшения концентрации напряжений, должно быть обеспечено плавное сопряжение наплавленного металла с основным, не должно быть острых углов, вызывающих усиленную местную коррозию.

Наиболее опасными в коррозионном отношении зонами в аппарате обычно являются зазоры и щели, в которых может собираться влага или коррозионный раствор. Это приводит к сильной местной коррозии вследствие неравномерной аэрации металлических поверхностей в щели и примыкающим к ней участками металлов в объеме раствора. При наличии в металлической конструкции зазора возникает разность потенциалов между металлической поверхностью в щели и примыкающим к ней участками металлов в объеме раствора, которая с течением времени увеличивается.

5. Основные выводы по уроку, закрепление изученного материала

Мы с вами познакомились с основными факторами, влияющими на разрушение технологического оборудования под действием коррозии, а также со способами, которые могут минимизировать этот фактор. Однако они полностью не защищают металлы от разрушения, поэтому ученые заняты поиском новых, более перспективных способов защиты. Коррозия металлов осуществляется в соответствии с законом природы и поэтому ее нельзя полностью устранить, ее можно лишь замедлить.

В качестве закрепления учебного материала необходимо выполнить тест «Коррозия металлов».

№	Вопрос	Варианты ответа
1.	Самопроизвольное разрушение металлов и сплавов в результате химического, электрохимического или физико-химического взаимодействия с окружающей средой:	а) коррозия б) распад в) развал
2.	Наиболее подвержены коррозии:	а) черные металлы; б) цветные металлы;

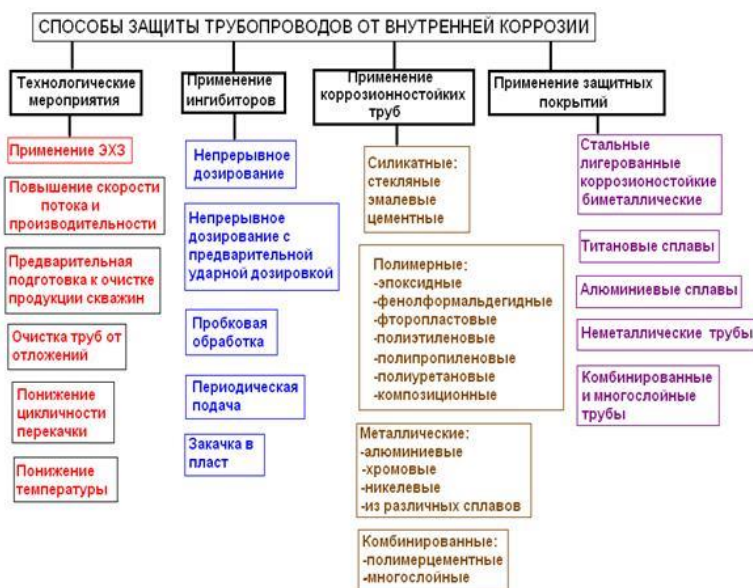
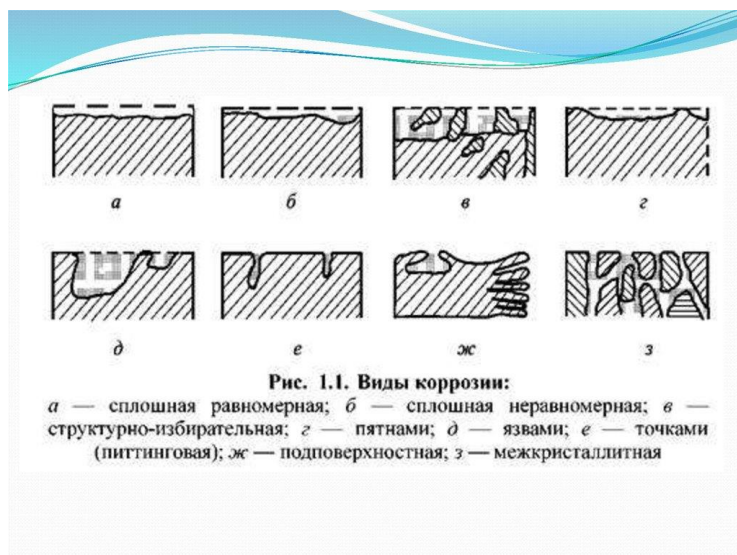
		в) благородные металлы; г) сплавы.
3.	Способ защиты от коррозии, при котором в рабочую среду вводят вещества, уменьшающие агрессивность среды	а) лужение; б) использование нержавеющей сталей; в) протекторная защита; г) ингибирование.
4.	Присоединение к защищаемому металлу другого, более активного металла называется:	а) металлопокрытие; б) контактная защита; в) легирование; г) протекторная защита.
5.	Скорость коррозии, как и всякой химической реакции, очень сильно зависит от:	а) температуры б) материала в) лунного цикла

Заполнить таблицу:

Методы коррозионной защиты		
Название метода	Что применяют в качестве защиты	Характеристика метода

6. Домашнее задание.

Подготовить сообщение по инновационным методам борьбы с коррозией.





Ингибиторы коррозии

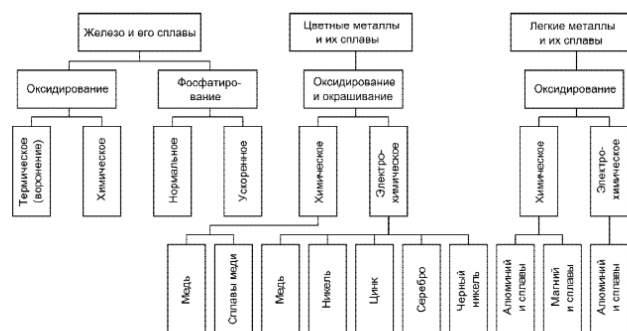
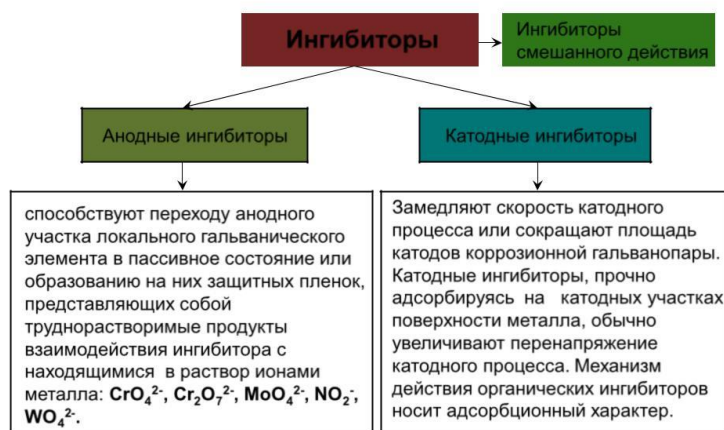


Рис. 7.33. Классификация способов химической и электрохимической обработки поверхности металлов