

УДК 621.791.01

Макаренко В., Пабат В., Лукач В., Василюк В., Козаченко Н. (Ніжинський агротехнічний Інститут НУБіПУ)

Підвищення експлуатаційної безпеки металоконструкцій аграрнопромислового призначення

Наведені результати дослідження технологічних методів підвищення промислової безпеки металоконструкцій аграрнопромислового призначення.

Ключові слова: корозія, екологія, руйнування, напруження, сірководень, сульфід.

Вступ. Металоконструкції в аграрнопереробній промисловості експлуатуються в складних умовах механічного навантаження, впливу корозійних середовищ, що приводить до частих відмов і можливості створення аварійних ситуацій, особливо в присутності сірководневомістких сумішей. Основними причинами врати працездатності сталевих конструкцій у присутності сірководню є пітингова корозія, воднем індуковане розтріскування (ВІР) і сірководневе корозійне руйнування під напруженням. Тому питання, пов'язані з вивченням корозійного пошкодження, мають важливе науково-практичне значення і є актуальні для аграрної галузі.

Аналіз досліджень і публікацій. Як показує аналіз вітчизняної і закордонної літератури [1-9], присвяченої будівництву та експлуатації промислових конструкцій та інженерного обладнання, виникнення тріщин конструкціях, які приводять у кінцевому результаті до їх руйнування, пов'язано з присутністю в транспортному продукті сірководню. Тому сірководнева емульсія характеризується високими корозійно-агресивними властивостями, які викликають, крім локальної (наприклад, пітингової чи канавкової) корозії, специфічні види сірководневої корозії – ВІР і викликане воднем розшарування металу стінки труб (блістеринг).

До теперішнього часу існує багато теорій і гіпотез про природу і механізми протікання цих видів руйнувань, проте, незважаючи на зусилля багатьох наукових центрів, у дослідників не існує чітко доведених теорій ВІР і блістеринга. Відомо, що одним із головних факторів їх проявлення є водень, який надходить у метал в результаті реакцій із зовнішнім і технологічним середовищем у процесі експлуатації сталевих металоконструкцій, викликаючи крихкість, приповерхневе і коро-

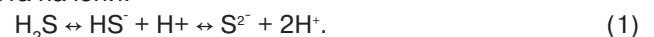
зійне розшарування. Нині сформульована ціла низка гіпотез механізму водневого окрихчення металу, проте ні одна із них повністю не висвітлює всебічності процесу і не розкриває його сутності.

Постановка проблеми. Відомо, що воднева деградація металоконструкцій – це наслідок шкідливого впливу водню на їх механічні характеристики. Вона безпосередньо приводить до суттєвого зниження експлуатаційних властивостей конструкцій, підвищення ризику аварій через непередбачені втрати працездатності, скорочення робочого ресурсу. Руйнування в результаті водневого окрихчення і корозійного водневого розшарування відбуваються, як правило, раптово і тягнуть за собою важкі наслідки – збій технологічного обладнання, розтрати продукту, необхідність позачергового ремонту, виникнення аварійних ситуацій, забруднення навколишнього середовища тощо.

Тому основною проблематикою в роботі є вивчення механізму наводнювання металоконструкцій, які контактують з хімічно-агресивним середовищем в умовах аграрнопереробної промисловості.

Мета досліджень – теоретичне і експериментальне дослідження механізму наводнювання металу, відповідального за екологічну безпеку в умовах сірководневомістких середовищ.

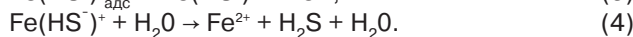
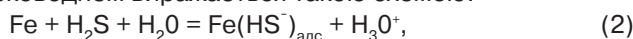
Результати досліджень. Корозійно-воднево-механічні пошкодження металоконструкцій і обладнання в сірководневомістких середовищах відбувається внаслідок електрохімічної корозії і наводнювання. Під час розчинення в плівці води H_2S дисоціює як слабка кислота на іони:



Залежно від рН суміші рівновага реакції (1) зсувається вліво чи вправо. У нейтральному чи луговому середовищі кількість іонів HS^- найбільша (рис. 1), в

луговому ($pH > 10$) знаходяться іони S^{2-} , а зі зниженням pH від 7 до 4 кількість іонів HS^- зменшується. Якщо $pH < 4$ – реакція (1) зсувається вліво, тобто існує в суміші переважно сірководень. Отже, в пластових водах з низьким pH з металом переважно взаємодіє молекулярний сірководень, а з високим pH – іони HS^- і S^{2-} .

Із літератури і практики добре відомо, що H_2S суттєво пришвидщує корозію і наводнювання заліза і сталі. Існують дві точки зору на механізм такого впливу H_2S , а саме – утворення поверхневих каталізаторів і плівок з низькою захисною здатністю. Відповідно до першої гіпотези, уявлення щодо впливу H_2S на електродні реакції базується на допущенні утворення проміжних з'єднань, які грають роль поверхневих каталізаторів. Так, посилення анодної реакції іонізації заліза сірководнем виражається такою схемою:



Цей комплекс розкладається і сірководень регенерується. У процесі утворення хемосорбованого каталізатора $Fe(HS^-)_{адс}$ на поверхні металу міцний зв'язок атомів Fe з S приводить до ослаблення зв'язку між атомами металу, що полегшує їх іонізацію. Цьому сприяє також зниження приелектродної концентрації іонів Fe^{2+} внаслідок взаємодії з сульфідами за реакцією:

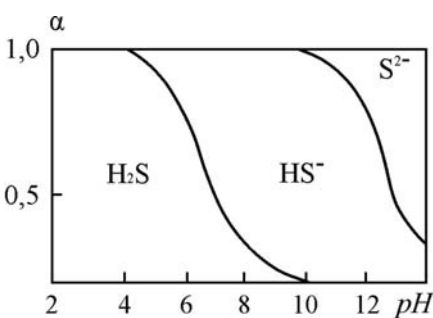
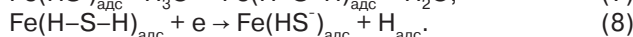
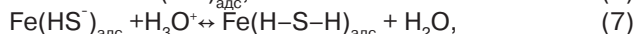
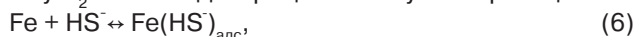


Рис. 1 – Діаграма дисоціації сірководню α у водневих середовищах залежно від pH

При цьому відбувається зсув електродного потенціалу Fe у від'ємну сторону, що викликає підвищення швидкості анодного процесу, тобто полегшується розрив зв'язку між атомами металу в кристалічній ґратці.

Механізм впливу H_2S на катодні процеси описується реакціями:



Остання стадія, найбільш повільна, є обмеженою в загальній швидкості катодного процесу. Сірководень (H_2S) безпосередньо в катодній реакції не бере участі, але є каталізатором, який інтенсифікує розряд іонів водню. Вважається, що відновлені атоми водню частково рекомбінують, а частково дифундують у метал.

Розглянута гіпотеза поверхневих каталізаторів не спроможна пояснити підвищений вплив концентрації H_2S на анодні процеси розчинення Fe і сталей, так як за реакціями (2) і (3) достатньо каталізатора $Fe(HS^-)_{адс}$, а утворення продуктів корозії і витрати на це H_2S не передбачується. Крім того, для підвищення наводнювання сталей достатньо адсорбції іонів HS^- (див. реакції (6) і (7)), кількість яких максимальна за pH 9-11 (див. рис. 1). У той же час наводнювання сталей особливо проявляється за $pH \leq 4$, коли розчинений в воді H_2S перебуває переважно в молекулярному стані.

Відповідно до думки О.І.Радкевича і В.І.Похмурського [1, 2], гіпотеза поверхневих сульфідних каталізаторів передбачає адсорбцію іонів HS^- або молекул H_2S з подальшою дисоціацією на ювенільній поверхні металу.

Як вважають І.К.Походня і В.І.Швачко [3], водень, який звільнився під час дисоціації адсорбованих аніонів, хемосорбується на локально-активних місцях заліза з утворенням шару від'ємних іонів H^- . Така локалізація від'ємного заряду на поверхні, до того ж у місці зародження корозійної мікротріщини (яка потім перетворюється в корозійні язви), приводить до полегшення розриву максимально напружених міжатомних зв'язків. Тому цю гіпотезу можна використовувати для пояснення результатів під час порівняно короточасних випробувань металу, коли плівка продуктів корозії на поверхні відсутня. Виходячи з цього, використовувати її для пояснення процесів корозійних руйнувань обладнання, який експлуатується більше 5-10 років, можна лише обмежено, так як поверхні конструкцій, які кородують, переважно покриті товстим шаром продуктів корозії. Так, із роботи [4] виходить, що товщина продуктів корозії на поверхні обладнання після експлуатації (>5 років) на H_2S -містких середовищах досягала приблизно 2-3 мм. Подібну картину спостерігали автори цієї роботи під час обстежування металевих конструкцій після 8-10 років експлуатації на заводах аграрнопереробного виробництва. Тому в таких випадках слід розглядати вплив поверхневих сульфідів на процеси корозії і наводнювання Fe і сталей.

Для визначення зон термодинамічної стійкості FeS використаємо відому [5] діаграму «потенціал – pH » для системи $FeS-H_2O$ (рис. 2), яка конкретизує умови термодинамічної рівноваги між металом, його іонами в розчині чи нерозчинними продуктами реакції за різних електродних потенціалів металу і pH водного розчину, але не пояснює кінетику корозійних процесів. Із діаграми видно, що FeS термодинамічно стабільний в інтервалі $pH > 4,5$.

Як впливає з аналізу літератури, наведеної в роботі [6], у корозійних середовищах на поверхні сталей утворюються нерозчинні продукти корозії, які внаслідок формування поверхневої плівки стають бар'єром між металом і середовищем, зменшуючи швидкість корозії металу. У середовищах, які містять H_2S , навпаки, продукти корозії прискорюють корозію конструкційних сталей.

Авторами [5] встановлена тимчасова залежність корозії K_t сталі 20 у середовищі NACE (рис. 3), де є три зони:

I – період зменшення, II – зростання і III – стабілізації чи монотонного зростання параметра K_t .

Ймовірно, спочатку (період I) відбувається формування плівки продуктів корозії (FeS), які мають захисні властивості. У подальшому на стадії збільшення K_t (період II) підвищується вміст сірки в поверхневій плівці з утворенням піриту чи марієнзиту (FeS_2) і руйнуванням троїлиту (FeS).

У III періоді формується плівка канзиту (Fe_9S_8) з низькою захисною здатністю.

Для одержання кількісних даних про хімічний склад продуктів сірководневої корозії металу (на прикладі металокопункцій пивоварного заводу), проведено їх аналіз на присутність Fe , S , окислів і втрати легких фракцій під час нагрівання. Так як технологічна вода

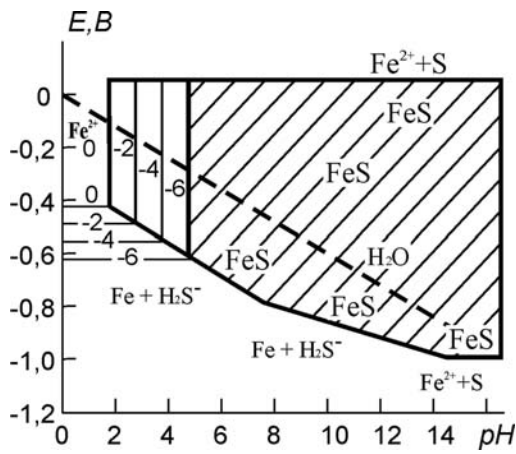


Рис. 2 – Діаграма E-pH для системи Fe-H₂S-H₂O: заштрихована зона термодинамічної стійкості FeS

Хімічний склад продуктів корозії

Експеримент	Розрахунок
Feзаг – 52,85%	Варіант 1 – FeS : FeS – 40,25%;
ΣSзаг – 15,1%	Fe(SO ₄) ₃ – 1,76%; Fe ₃ O ₄ – 35,79%
S _{сульфід} – 14,66%	Варіант 2 – FeS ₂ : FeS ₂ – 27,45%;
S _{сульфат} – 0,44%	Fe(SO ₄) ₃ – 1,76%; Fe ₃ O ₄ – 51,64%
Легкі речовини:	Варіант 3 – Fe ₉ S ₈
105 °C – 2,32%	Fe ₉ S ₈ – 43,44%
200 °C – 9,71%	Fe(SO ₄) ₃ – 1,76%
950 °C – 9,77%	Fe ₃ O ₄ – 31,39%

Таблиця 1 р и м е н т а л ь н і результати впливу водню на прискорення корозії конструкційних сталей. 3. Виконано аналітичні розрахунки можливих варіантів хімічного складу продуктів корозії з різними типами сульфідів.

Km г/(м²·ч)

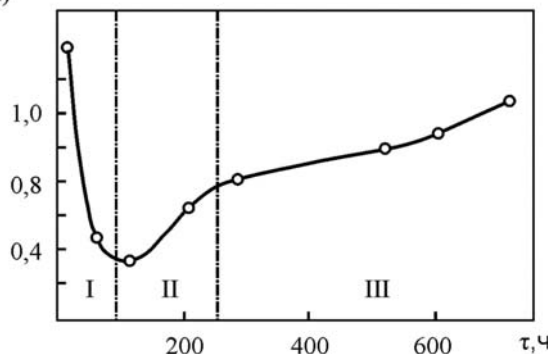


Рис. 3 – Зміна швидкості корозії сталі 20 в часі. Середовище NACE

містить іони SO₄²⁻ і в продуктах корозії можлива присутність сульфату Fe, то автори [5] окремо визначали сульфатну сірку. Але ж на основі одержаних результатів неможливо вяснити, які сульфідні Fe знаходились у продуктах корозії: FeS, FeS₂ чи Fe₉S₈. Тому виконали аналітичні розрахунки можливих варіантів хімічного складу продуктів корозії з різними типами сульфідів. Нижче наведені результати експериментів та аналітичних розрахунків (див. таблицю 1).

Видно, що вміст сульфідів складає 40-43%, а оксидів – 31-51%, тобто приблизно половина кожного. Таким чином, продукти H₂S – корозії представляють собою плівку, яка складається із суміші сульфідів і оксидів. Різниця потенціалів між покритими сульфідами і окисленими сталевими електродами досягає 0,1-0,4 В [7, 8, 9]. При цьому сульфід Fe є катодом до заліза. Отже, плівка продуктів H₂S – корозії складається із великої кількості гальванопар «сульфіди-оксиди», що сприяє анодному розчиненню сталі і її наводнюванню, а, отже, деградації механічних і експлуатаційних характеристик металевих конструкцій.

Висновки

1. Запропоновано та обґрунтовано механізм впливу сірководню на катодні процеси виділення водню на поверхні металу, який контактує з сірководневмістим середовищем.

2. Визначено зони термодинамічної стійкості сульфиду заліза (FeS), що дозволяє інтерпретувати експе-

Список літератури

1. Похмурский В.И., Мелехов Р.К. Коррозионная прочность сварных конструкций. – Киев: Наукова думка, 2010. – 34.
2. Радкевич О.И., Василенко И.И. Коррозионно-механическая долговечность трубной стали //Физ.-хим. механика материалов. - 2012. - №2. – С.103-117.
3. Походня И.К., Швачко В.И., Коротченко С.А. Влияние водорода на хрупкость конструкционных сталей и сварных соединений// Автомат. сварка. – 2013. - №4. – С.4-9.
4. Саакян Л.С., Ефремов А.П. Защита нефтегазового промышленного оборудования от коррозии. – М.: Недра. – 2014. – 227с.
5. Радкевич О.И., Похмурский В.И. Влияние сероводорода на работоспособность материалов оборудования газодобывающей промышленности// Физ. хим. механика материалов. – 2012. - №2. – С.157-168.
6. Шаповалов В.И. Влияние водорода на структуру и свойства железоуглеродистых сплавов. – М.: Металлургия. – 2013. – 230с.
7. Василенко И.И., Мелехов Р.К. Коррозионное растрескивание сталей. – Киев: Наукова думка. – 2007.– 265с.
8. Hagh G.T. The influence of microstructure on brittle fracture toughness // Metallurg. Trans. A. – 2008. – 15A. June. – P.947-959.
9. Sardisco J.B.,Pitts R.E. Corrosion of Iron in H₂S – CO₂ – H₂O System , Mechanism of Sulphide Film Formation and Kinetics of Corrosion // Corrosion. – 2005. – 21, №9. – P.245-253.

Аннотация. Приведены результаты исследований технологических методов повышения промышленной безопасности металлоконструкций агропромышленного назначения.

Summary. The results of the research of technological methods for improving the industrial safety of agroindustrial fabricated metals are given in the paper.

Стаття надійшла до редакції 4 лютого 2016 р.