

УДК622.692.052.5

Макаренко В.Д., Пабат В.О., Литвинов О.І.

ВП НУБіПУ “Ніжинський агротехнічний Інститут”

ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЙНИХ ПОШКОДЖЕНЬ ВИПАРНИХ АПАРАТІВ АГРАРНОПЕРЕРОБНОГО ВИРОБНИЦТВА

Постановка задачі і аналіз останніх публікацій. Технологічні середовища аграрнопереробних виробництв утримують у своєму складі такі хімічно-активні інгредієнти, як кисень, вуглецевий газ (CO₂), окись вуглецю (CO), сірку, водень, аніони вуглецевої і сірчаної кислоти, іони хлору, домішки карбонату кальція, заліза і соляної кислоти та інш. Усе це призводить до інтенсивної корозії обладнання, знижуючи його надійність і довговічність. Корозійно-механічна стійкість металу обладнання, наприклад цукрових підприємств, має велике значення для забезпечення екологічних і санітарно-гігієнічних вимог, які унеможливають забруднення цукрового виробу іонами металів. Корозійним пошкодженням піддаються, перш за все, трубки випарних станцій, дифузійних апаратів та парових котлів цурових підприємств, що визвано негативним впливом високотемпературного і корозійно-активного пара під високим тиском. Значно погіршує цю негативну ситуацію ще і відкладення осадів солей, карбонатів, кислот та інш. Аналіз корозійних ушкоджень свідчить, що переважає, в основному, точкова і виразкова корозія, які посилюються внаслідок внутрішніх чи зовнішніх навантажень. На відміну від рівномірної корозії, знайти і сповільнити яку не становить особливих труднощів, ці види корозії зазвичай виявляються лише після спричинених ними аварійних відмов чи руйнувань. Тому основні причини відмов технічних об'єктів, серед яких важливе місце займають руйнування чи спрацювання від корозійних і корозійно-механічних ушкоджень, потрібно ретельно досліджувати і по можливості вчасно усувати.

Слід відмітити, що підвищення температури і тиску пара вимагає посилення вимог до якості сталевого обладнання відповідно до стандартів, прийнятих у харчово-переробній галузі, а також використання інгібіторного захисту метала. Це важливо ще й тому, що на сучасному бурякоцукровому виробництві широко використовується пара тиском 100 *ата* і температурою 510⁰С,

причому прогресивні марки металу і антикорозійних покриттів дозволяють підвищувати початкові параметри до $170-240\text{ атм}$ і $t = 550-600^\circ\text{C}$ відповідно.

Аналіз літературних джерел [1-14] і практичні дані свідчать, що існуючі науково-технічні і технологічні розробки стосовно забезпечення надійної крозійно-механічної стійкості і довговічності обладнання, зокрема труб випарних станцій харчового виробництва, і в цілому аграрно-переробної галузі в значній частині знаходять протиріччя і невизначеність; відсутні кількісно обгрунтовані рекомендації щодо практичних рекомендацій з підвищення корозійно-механічної стійкості устаткування, працюючого в експлуатаційно-агресивних середовищах при знакозмінних температурно-баричних умовах і їх впровадженню у виробництво на цукрових підприємствах; виникла необхідність системного вивчення причин, умов і механізмів корозійних пошкоджень довготривало експлуатованого обладнання (паропроводів, труб випарних станцій, водопідігрівачів, тощо) з урахуванням водневої деградації металу.

Таким чином, проблема підвищення службового (робочого) ресурсу технологічного обладнання бурякоцукрових підприємств являється актуальною, а її вирішення має важливе значення для харчово-переробної промисловості України.

Мета досліджень – вивчення механізму корозійних ушкоджень трубок випарних апаратів, контактуючих в процесі експлуатації з хімічно-агресивними технологічними середовищами бурякоцукрового виробництва.

Методика досліджень. Комплекс досліджень пошкодженого металу труб випарних апаратів (сталь 20 і 06Х1) з довготривалим терміном експлуатації (від 0 до 20 років) включав, поряд зі стандартними, також спеціальні види досліджень, зокрема: різні варіанти рентгеноспектрального аналізу з використанням растрового електронного мікроскопа “JSM-35CF” (фірма “Джеол”, Японія), “SEM-515” з мікроаналізатором “Link” фірми “Philips”, скануючу Оже-електронну спектроскопію (мікроаналізатор “AES-2000”). Крім того, вміст і характер розподілу в металі труб водопідігрівачів водню, сірки і кисню визначали методом локального мас-спектрального аналізу з лазерним мікрозондом, а також методом плавки проб металу в потоці несучого газу з використанням установки фірми “Leco”.

Результати досліджень. Сполучення корозійного ураження металу з його значним локальним наводнюванням, окисленням і

окрихченням встановлено для більшості досліджуваних випадків корозійного пошкодження труб апаратів підігріву сока. Уявлення про це дають дані таблиці, в якій наведені результати досліджень вмісту газів (кисню і водню) в металі з боку парової камери.

Видно, що з підвищенням терміну експлуатації водопідігрівачів, особливо з 5 до 15 років, наводнювання і окислення відбувається як в матриці основного метала, так і в поверхневих шарах труб. Причому, різко зростає концентрація водню, сірки і кисню навколо корозійних виразок (рис.1), що визиває окрихчення поверхневих шарів метала трубок, яке, в свою чергу, сприяє утворенню мікрокаверн, від яких беруть початок мікротріщини, які служать осередком відкладень осаду із карбонатів, гідрокарбонатів та інших солей.

Результати вимірювання вмісту газів в металі труб водопідігрівача

Термін експлуатації	Середні значення вмісту газів, 10 ⁻⁴ % мас.	
	В матриці основного метала	Вздовж зовнішньої поверхні
В О Д Е Н Ь		
Сталь не експлуатаційна (із резерва)	2.49	2..55
1.5	2.76	3.17
5	3.21	4.38
10	4.12	5.42
15	4.52	6.74
К И С Е Н Ь		
Сталь не експлуатаційна (із резерва)	3.12	3.18
1..5	3.47	3.94
5	3.73	4.36
10	4.21	5.82
15	4.58	6.75

Примітка: В таблиці приведені середні значення із 6-ти вимірювань. Відхилення значень від середніх не перевищує 10%.

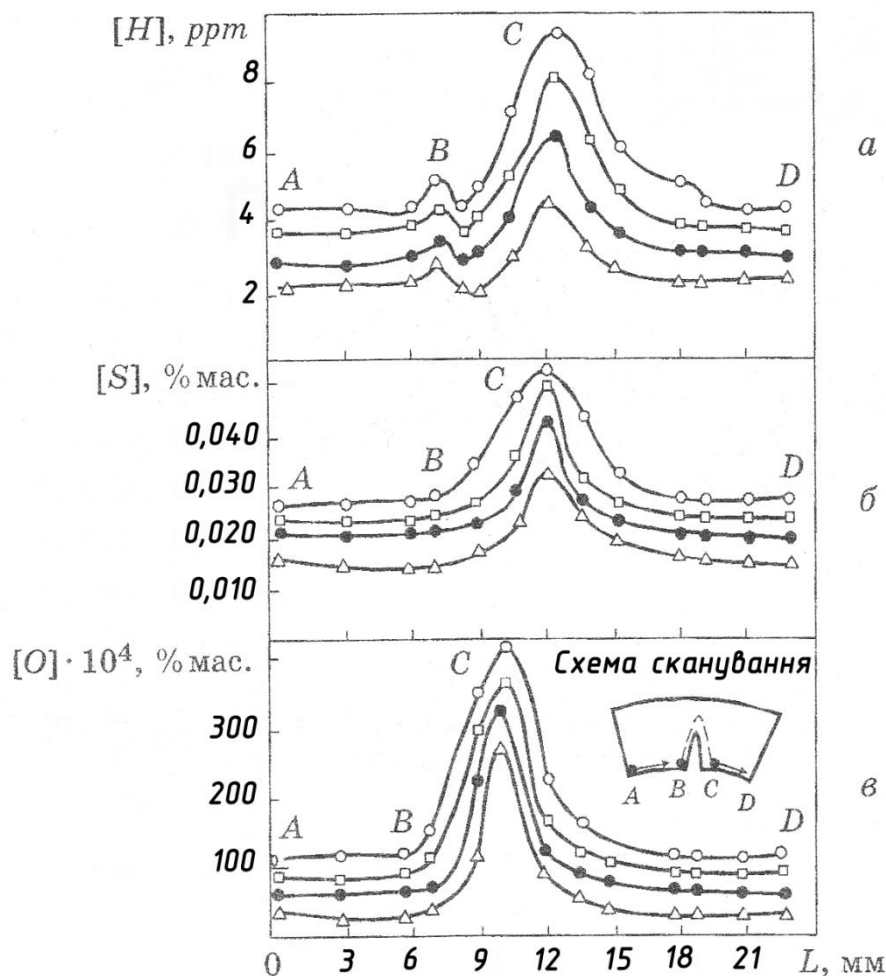


Рис.1. Діаграми розподілу залишкових концентрацій водню (а), сірки (б) і кисню (в) в металі труб (сталь 20) водопідігрівачів з різним терміном експлуатації (в роках): Δ - 5; \bullet - 10; \square - 15; \circ - 20.

Про окрихчення поверхневих шарів метала свідчать дані рис.2, зокрема різке зростання мікротвердості навколо корозійних виразок, особливо це чітко проявляється з ростом терміну експлуатації підігрівальних апаратів.

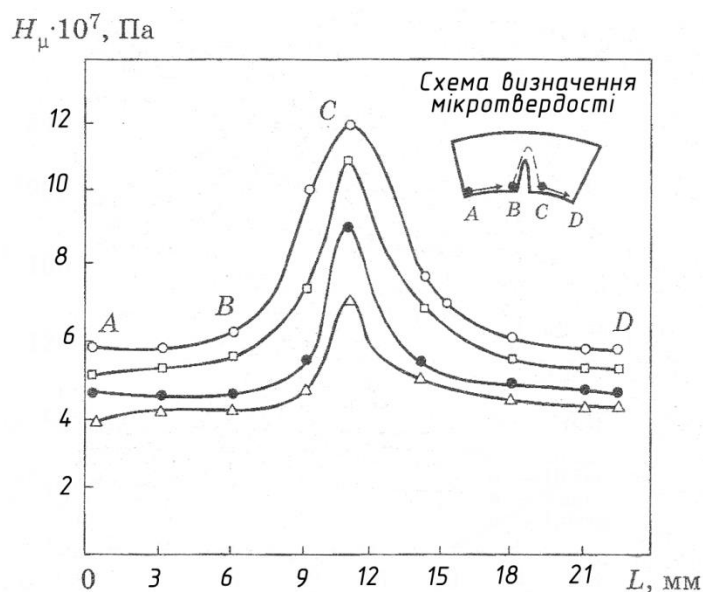


Рис.2. Діаграми розподілу мікротвердості в металі труб (сталь 20) водопідігрівачів з різним терміном експлуатації (в роках): Δ - 5; \bullet – 10; \square – 15; \circ – 20.

Така ж картина вимальовується і при дослідженнях зразків труб із сталі 06Х1 (рис.3) і 20 (рис.4) з різними термінами експлуатації.

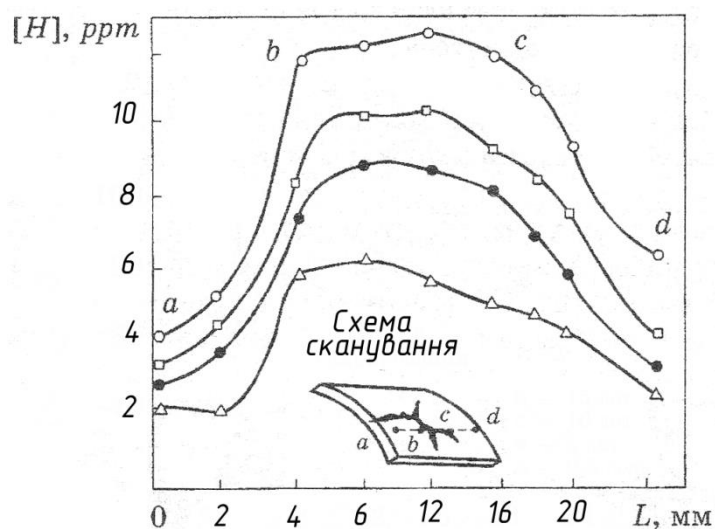


Рис.3. Діаграми розподілу концентрацій водню в зоні корозійного розтріскування металу труб (сталь 20) водопідігрівачів з різним терміном експлуатації (в роках): Δ - 5; \bullet – 10; \square – 15; \circ – 20.

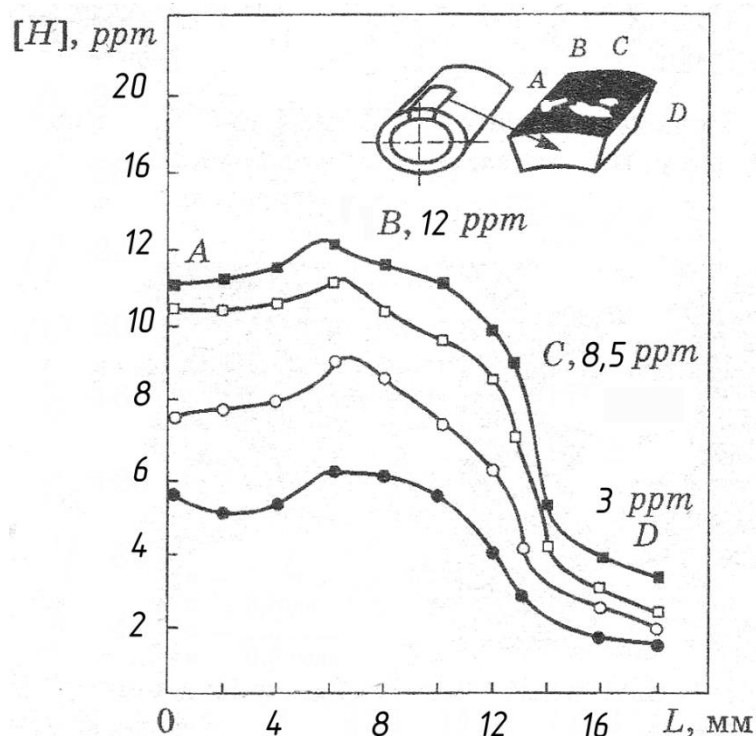


Рис.4. Діаграми розподілу концентрацій водню в зоні корозійного розтріскування металу труб (сталь 06X1) водопідігрівачів з різним терміном експлуатації (в роках): Δ - 5; \bullet - 10; \square - 15; \circ - 20.

Траса зондірування (рис.3) проходила по краю непошкодженої поверхні вблизи корозійної виразки (ділянка a-b і c-d), а також по металу, безпосередньо розташованому біля козозійних вражень (ділянка b-c). Таке значне наводнювання (до 10-12ppm) пояснюється сумісною дією як агресивного технологічного середовища, так і циклічності змін температурно-баричного режиму в паровій камері. В другому випадку (рис.4) траса сканування (A-B-C-D) проходила по зовнішньому шару продуктів корозії (A-B), по чистому металі (C-D), по перехідній зоні від продуктів корозії до основного металу (B-C).

Саме в цій зоні концентрація водню виявилася максимальною (в залежності від терміна експлуатації водопідігрівачів вона складає 8.7-12ppm). Одиниця вимірювання вмісту водню в залізі дорівнює: 1ppm = 0.0001% (по масі) = 0.00553% (ат.) = 0.087% (об'ємн.) = 1.11 см³/100г.

Рентгеноспектральним аналізом в зовнішньому шарі продуктів корозії встановлена присутність сірки (до 0.87%), кальція (до 0.98%), кремнія (до 1.76%) і марганца (до 2.25%). У корозійних відкладеннях коричневого кольору під зовнішнім шаром знайдені сірка і марганець (відповідно 2.56% і 4.15% мас.). Використовуючи Оже-електронну спектрометрію (метод дискретно-точкового аналізу),

додатково досліджували розподіл елементів в напрямку від зовнішньої поверхні продуктів корозії до самого металу труб і далі у глибину їх стінок.

Глибинний профіль розподілу деяких елементів (Fe, S, O, C) приведен на рис.5. Інформаційна глибина отриманих профілограм (800мкм) охоплює сумарний шар продуктів корозії – 370мкм, перехідну зону між цим шаром і зовнішньою поверхнею труби – близько 100мкм, прилеглий до неї метал на глибину до 330мкм. Дані рис.5 підтверджують присутність в продуктах корозії сірки, марганця і кальція. Додатково знайден вуглець, який раніш без застосування метода Оже не був виявлений, так як відноситься до легких елементів.

Насичення поверхневих шарів сталі труб елементами зі значною орбітальною хмарою (O, C, S) можна, на наш погляд, пояснити: а)деградацією і розпушенням підповерхневих шарів сталі з утворенням багатьох колекторів і несучільностей; б)високою концентрацією в металі труб і на його поверхні вказаних елементів (чи вміщуючих їх сполук, наприклад, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeS та інш.).

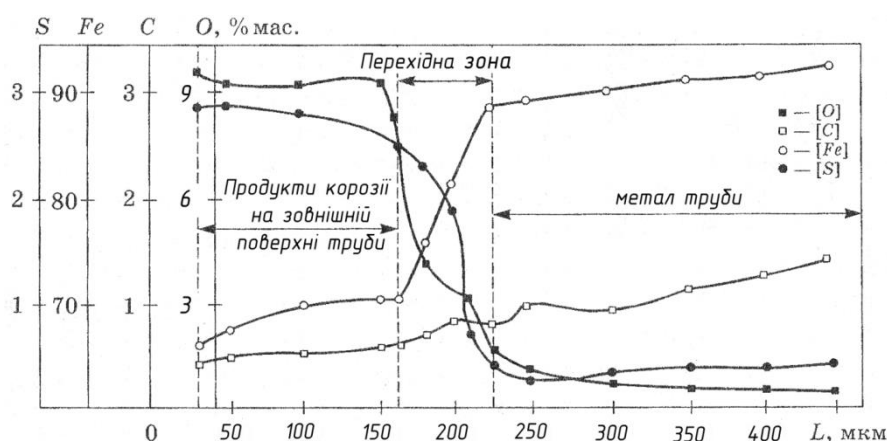


Рис.5. Глибинні профілі розподілу заліза, вуглецю, сірки і кисню в продуктах корозії і підповерхневих шарах металу труб (сталь 20) водопідігрівачів з 10-ти річним терміном експлуатації (метод Оже).

Згідно даних хімічного і мікрорентгеноспектрального аналізів виявлено, що продукти корозії (рис.6), сформувавшієся в середовищах з пониженим вмістом іонів кальція, більш щільні, міцно зчеплені з металом і до певного часу добре захищають поверхню металу від контакту з корозійним середовищем. Із схематично відображеного рис.6 видно, що продукти корозії багатошарові, представлені чергуючимися шарами фаз: FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, CaCO₃, FeCO₃ та їх сполученнями. Причому, послідовність утворення багатошарових

продуктів корозії підтверджується термодинамічними розрахунками. Згідно значенням енергії Гіббса (ΔG^0_{298} , кДж/моль) реакцій утворення фаз: $-1929(\text{FeO})$; $-1448(\text{Fe}_2\text{O}_3)$; $-1023(\text{Fe}_3\text{O}_4)$; $-496(\text{CaCO}_3)$; -67FeS ; $-33(\text{FeCO}_3)$, більш від'ємні значення вказують на більш високу реакційну здатність металу і більш високу термодинамічну стійкість продуктів реакції. Як видно із наведених розрахункових даних, утворення оксидів енергетично найбільш ймовірно, чим карбонатів кальція чи заліза. Утворення сульфідів заліза енергетично ймовірно. Присутність в продуктах корозії рихлого шару карбонатів приводить до відшарування останніх від поверхні металу і утворення виразків (каверн). А тому одним із перспективних напрямків зниження корозійної активності технологічного середовища являється видалення іонів кальція із парової камери шляхом використання спеціальних хімічних реагентів [47,79].

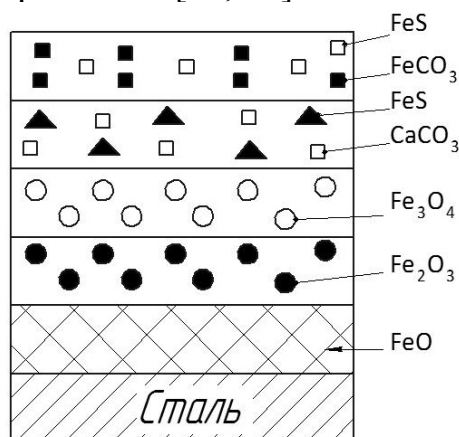


Рис.6.Будова продуктів корозії на поверхні труби водопідігрівача (сталь 20-А).

Відомо [19,23,27,60,64], що в процесі окиснення заліза і його сплавів, окисна плівка на їх поверхні складається, в основному, з в'юстита (FeO) і магнетиту (Fe_3O_4), кристалічні ґратки яких добудовують кубічну ґратку $\alpha - \text{Fe}$. Так як в технологічних середовищах парових камер водопідігрівачів присутні компоненти (іони і аніони), які в процесі протікання корозійних реакцій сприяють утворенню кубічної ґратки, тобто вони, як правило, «добудовують» ґратку FeO або магнетиту Fe_3O_4 , сприяючи формуванню проміжного шару [45,46,50]. Періоди кристалічних ґраток основних сполук продуктів корозії (в Å): $\alpha - \text{Fe} - 2.86$; FeO-4.30; $\text{Fe}_3\text{O}_4 - 8.39$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 8.52$; $\gamma - \text{Fe} - 3.64$.

За допомогою рентгеноспектроскопії і мас-спектрального методу вивчалася структура окисних прошарків корозійних вражень.

Виявлено, що вуглецеві сталі (К20 і 20-А), які мають структуру з кристалічною ґраткою $\alpha - Fe$, при контакті з активним середовищем утворюють окисний прошарок, кристалічна ґратка якої полягає, в основному, з FeO. У разі легованої сталі (06Х1) зі структурою $\gamma - Fe$, (період ґратки $\gamma - 3,64 \text{ \AA}$), прошарок складається з FeO – Fe_3O_4 і шпінелі CaO · 2FeO. Тому роль аніонів в утворенні епітаксіального (перехідного) шару в цьому випадку другорядна, тобто наявність сполук у вигляді карбоніту не є обов'язковою умовою формування окисного шару на поверхні кородованого металу. Окисна кірка зчіплюється з поверхнею металу лише при виникненні між ними проміжного шару, структура якого подібна структурі $\alpha - Fe$ або $\gamma - Fe$, тобто сприяє епітаксіальному зрощенню оксидів з металом.

Встановлено [45,46,49,50], чим більше часу перебуває система «активне середовище-метал» при температурі активного протікання окисно-відновлювальних і дифузійних процесів ($t=80-90^\circ\text{C}$), тим товще окисна плівка, тобто прискорюється корозійний процес руйнування стінки труб. Окисні умови, що впливають на формування окисного прошарку, вказують на те, що іонно-аніонний склад водопарової суміші сприятливо впливає на добудовування ґраток окисної поверхні, а не чистого металу.

Таким чином, вищенаведені дані показують, що для усунення корозії металу та відкладення осадів солей у вигляді накипу на поверхні трубок водопідігрівачів необхідно, на наш погляд, одночасно знижувати хімічну активність водопарового середовища з використанням різних реагентів, а трубки покривати антикорозійним захисним, наприклад, карбонітрированим, склопластиковим чи металопластиковим покриттям, для чого потрібно провести додаткові дослідження.

Висновки

За допомогою високоточного металографічного експериментального устаткування досліджено механізм корозійних пошкоджень поверхней трубок випарних апаратів та запропоновано заходи щодо подальших досліджень методів зниження корозійної активності технологічного середовища і зчеплення осадів солей та карбонатів (накипи) з поверхнею трубок парових апаратів харчового виробництва.

Список літератури

1. Литвак И.М. Технология и технологический контроль свеклосахарного производства. – М.: -Пищепромиздат. – 1992. – 448с.
2. Гуревич М.С., Федоров П.Д. Теплосиловое хозяйство сахарных заводов. – Киев. -1994. – 379с.
3. Ставников В.Н., Баранцев В.И. Процессы и аппараты пищевых производств. – М.: - Пищевая промышленность. – 1984. - 327с.
4. Pressoure G.M., Blondeau R., Cadion L. HSLA steels within proved hydrogen sulfide cracking resistance // Proc. Conf. Amer. Soc. Metals. - Philadelphia: Pa, 2012. –P. 827-843.
5. Martynova O.I., Vainman A.B. Einige Probleme der Sauerstoff-fahrweise in Anlagen mit Zwangsdurchlaufkesseln // VGB Kraftwerkstechnik.- 2011.-№8.- S.659-663.
6. Trucbon M.R., Crolet J.I. Experimental limits of sourer service for tubular steels //SSC Symposium.- Saint-Cloud.- 21.- 2013р.
7. Stardisco J.B., Pitts R.E. Corrosion of Iron in H₂S-CO₂-H₂O System , Mechanism of Sulfide Film Formation an Kinetics of Corrosion // Corrosion .-2014.-№9.-P.245-253.
8. Макаренко В.Д., Бутко М.П., Мурашко М.І., Кіндрачук М.В. Екологічні аспекти руйнувань агропромислового обладнання.– Київ:Видавничий Центр НУБіПУ. – 2013.– 423с.
9. Specification Tengviz Oil and Gas Plant. Process Plant. Lurgi code № 65102-00-MAL-TENGUIZ II. Specification No.SPC-62900-XP-007.
10. Романив О.Н., Никифорчин Г.Н. Механика коррозионного разрушения конструкционных сплавов.- М.:Металлургия, 1986. – 294 с.
11. Макаренко В.Д., Палий Р.В., Галиченко Е.Н. и др. Физико – механические основы сероводородного коррозионного разрушения промышленных трубопроводов. – Челябинск: изд-во ЦНТИ, 2002. – 412с.
12. О проблеме коррозионных и коррозионно-механических повреждений металла пароводяного тракта блоков СКД/ А.Б. Вайнман, С.В. Яцкевич, Г.В. Мухопад и др.//Энергетика и электрификация. – 1995. -№4. С.1-10.
13. Вайнман А.Б., Мухопад Г.В., Довготелес Г.А. О хрупких повреждениях трубопроводов подачи воды в пароохладители котлов блоков СКД// Энергетика и электрификация. – 1996. - №5 – С.9-16.
14. NACE Standard TM-01-77(90). Standard Test Method // NASE.-Houston. P.O.BOX 218340.-2009.-22р.