

УДК 621.791.01

ПІДВИЩЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНОЇ БЕЗПЕКИ МЕТАЛОКОНСТРУКЦІЙ АГРОПРОМИСЛОВОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Макаренко В.Д.¹, Козаченко Н.В.²

¹ д-р техн. наук, професор, ВП НУБіП України «Ніжинський агротехнічний інститут»;

² асистент, ВП НУБіП України «Ніжинський агротехнічний інститут».

Приведені результати дослідження технологічних методів підвищення промислової безпеки металоконструкцій агропромислового призначення

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

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

Вступ. Металоконструкції в агропереробній промисловості експлуатуються в складних умовах механічного навантаження і впливу корозійних середовищ, що призводить до частих відмов і можливості створення аварійних ситуацій, особливо в присутності сірководневоутримуючих сумішей. Основними причинами втрати працездатності сталевих конструкцій в присутності сірководню є пітінгова корозія, водне індукційоване розтріскування (ВІР) і сірководневе корозійне руйнування під напруженням. Тому питання, які пов'язані з вивченням корозійного пошкодження, мають важливе науково-практичне значення і актуальні для аграрної галузі.

Аналіз досліджень і публікацій. Як показує аналіз вітчизняної і закордонної літератури [1-9], присвяченої будівництву і експлуатації промислових конструкцій і інженерного обладнання, в реальних конструкціях виникнення тріщин, які призводять в кінцевому результаті до їх руйнування, пов'язано з присутністю в транспортуючому продукті сірководню. Тому сірководнева емульсія характеризується високими корозійно-агресивними властивостями, викликаючими, крім локальної (наприклад, пітінгової чи канавочної) корозії, специфічні види сірководневої корозії – ВІР і воднем

викликане розшарування металу стінки труб (блістеринг).

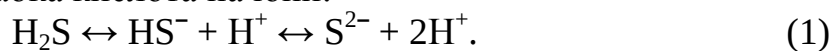
До теперішнього часу існує багато теорій і гіпотез про природу і механізми протікання цих видів руйнувань, проте, недивлячись на зусилля багатьох наукових центрів, у дослідників не існує суворо доказаних теорій ВІР і блістеринга. Відомо, що одним із головних факторів їх проявлення є водень, який поступає в метал в результаті реакцій із зовнішнім і технологічним середовищем в процесі експлуатації сталевих металоконструкцій, викликаючих крихкість, приповерхнєве і корозійне розшарування.

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, підвищенню ризику аварій через непередбачені втрати працездатності, скорочення робочого ресурсу. Руйнування в результаті водневого окрихчення і корозійного водневого розшарування відбуваються, як правило, раптово і тягне за собою важкі наслідки – збій технологічного обладнання, розтрата продукту, необхідність позачергового ремонту, виникнення аварійних ситуацій, забруднення навколишнього середовища, тощо.

Тому основною проблематикою в роботі являється вивчення механізму наводнювання металоконструкцій, контактуючих з хімічно-агресивним середовищем в умовах агропереробної промисловості з ціллю вивчення природи цього складного явища.

Мета досліджень. Метою роботи являлось теоретичне і експериментальне дослідження механізму наводнювання металу, відповідального за екологічну безпеку в умовах сірководневоутримуючих середовищах.

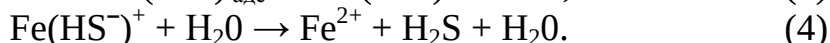
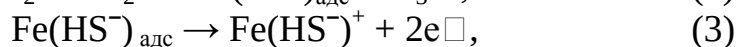
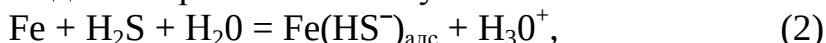
Результати досліджень. Корозійно-воднево-механічні пошкодження металоконструкцій і обладнання в сірководневоутримуючих середовищах відбувається внаслідок електрохімічної корозії і наводнювання. При розчині в плівці води H_2S дісоціює як слабка кислота на іони:



В залежності від рН суміші рівновага реакції (1) зсувається вліво чи вправо. В нейтральному чи луговому середовищі кількість іонів HS^- найбільше (рис. 1), в луговому ($\text{pH} > 10$) знаходяться іони S^{2-} , а при зниженні рН від 7 до 4 кількість іонів HS^- зменшується. При $\text{pH} < 4$ реакція (1) зсувається вліво, тобто існує в суміші переважно

сірководень. Отже, в пластових водах з низьким рН з металом переважно взаємодіє молекулярний сірководень, а з високим рН — іони HS^- і S^{2-} .

Із літератури і практики добре відомо, що H_2S суттєво пришвидшує 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 першій гіпотезі, 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 наступною схемою:



Даний комплекс розкладається і сірководень регенерується. В процесі утворення хемосорбованого каталізатора $\text{Fe}(\text{HS}^-)_{\text{адс}}$ 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:

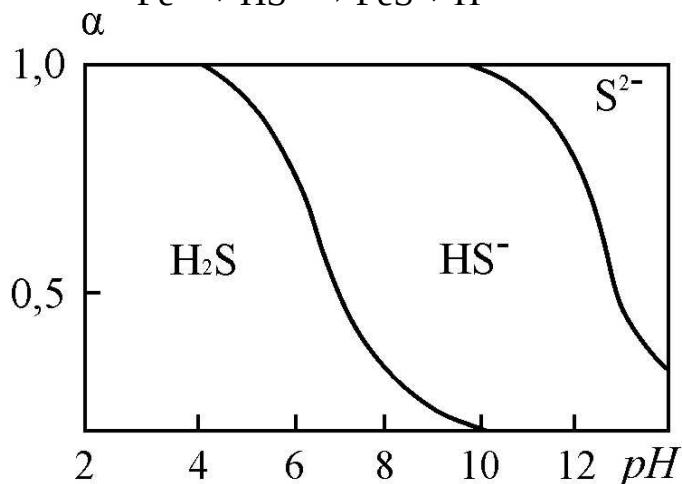
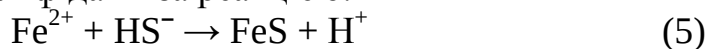
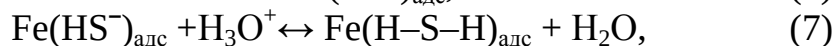
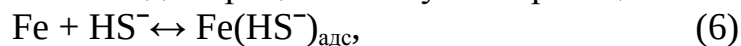


Рис.1. Діаграма дісоціації сірководню α в водневих середовищах в залежності від рН

При цьому відбувається зсув електродного потенціалу Fe в 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, являється лімітуючою в загальній швидкості катодного процесу. Сірководень (H_2S) безпосередньо в катодній реакції не приймає участі, але являється каталізатором, який інтенсифікує розряд іонів водню.

Як впливає із аналізу літератури, приведеної в роботі [6], в 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. В середовищах, вміщуючих H_2S , наоборот, продукти корозії прискорюють корозію конструкційних сталей.

Для одержання кількісних даних про хімічний склад продуктів сірководневої корозії металу (на прикладі металоконструкцій пивоваренного заводу), проведено їх аналіз на присутність Fe, S, окислів і утрати легких фракцій при нагріванні. Так як технологічна вода містить іони SO_4^{2-} і в продуктах корозії можлива присутність сульфату Fe, то автори [5] окремо визначали сульфатну сірку. Але ж на основі одержаних результатів не можливо в'яснити, які сульфід Fe знаходились в продуктах корозії: FeS , FeS_2 чи Fe_9S_8 . Тому виконані аналітичні розрахунки можливих варіантів хімічного складу продуктів корозії з різними типами сульфідів.

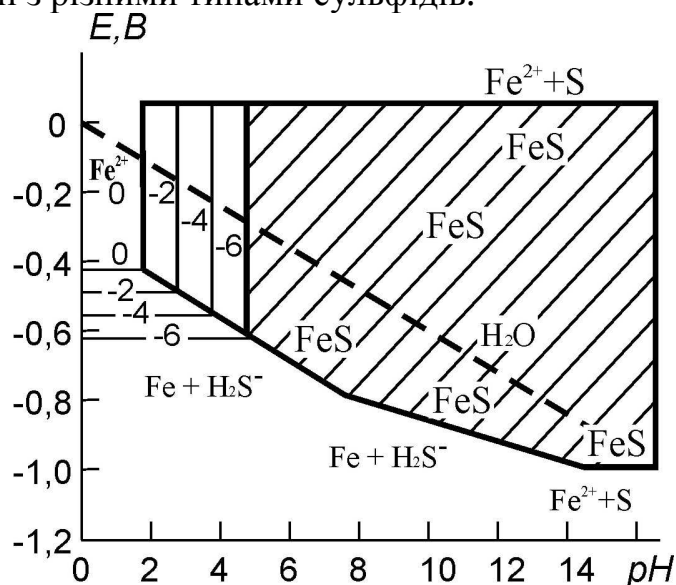


Рис.2. Діаграма E-pH для системи Fe- H_2S - H_2O : заштрихована область термодинамічної стабільності FeS.

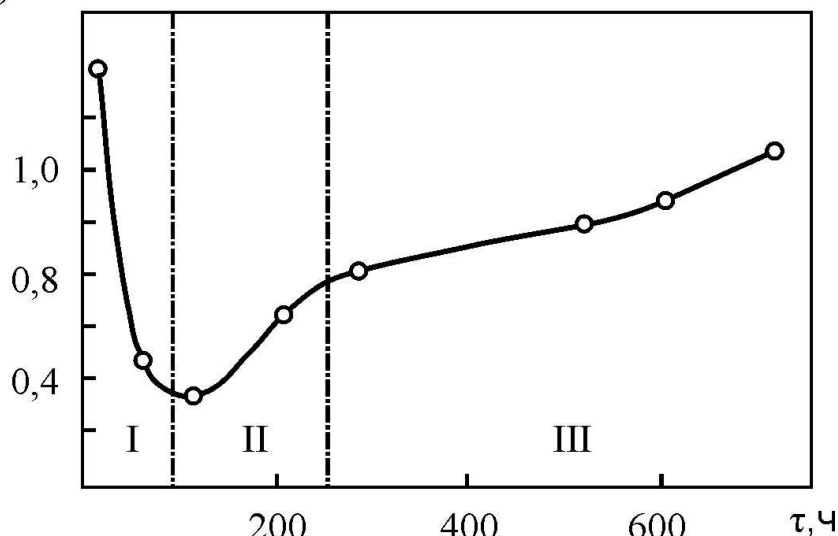
$K_m \text{ г/(м}^2 \cdot \text{ч)}$


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

Видно, що вміст сульфідів складає 40-43%, а оксидів — 31-51%, тобто приблизно на половину кожного. Таким чином, продукти H_2S - 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 являється катодом по відношенню до заліза. Отже, плівка продуктів H_2S - 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. Запропонований і обґрунтований механізм впливу сірководню на катодні процеси виділення водню на поверхні металу, контактуючого з сірководневміщуючим середовищем.
2. Визначені області термодинамічної стійкості сульфіда заліза (FeS), що дозволяє інтерпретувати експериментальні результати впливу водню на прискорення корозії конструкційних сталей.
3. Виконані аналітичні розрахунки можливих варіантів хімічного складу продуктів корозії з різними типами сульфідів.

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. Саакиян Л.С., Ефремов А.П. Защита нефтегазопромыслового 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 $H_2S - CO_2 - H_2O$ System , Mechanism of Sulphide Film Formation and Kinetics of Corrosion // Corrosion. – 2005. – 21, №9. – P.245-253.

АНОТАЦІЯ

Приведені результати дослідження технологічних методів підвищення промислової безпеки металоконструкцій агропромислового призначення.

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

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