

УДК 665.664.23.061.354:669.14.018.291

ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИИ СТАЛИ Ст3 В УСЛОВИЯХ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ КИСЛОГО ГУДРОНА

© 2014 г.

Е.В. Жебряков, В.Ф. Занозина, М.В. Хмелева, Е.Н. Федосеева

НИИ химии Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского

gebrg@mail.ru

Поступила в редакцию 20.02.2014

Проведены исследования коррозионного воздействия паров кислого гудрона на наиболее распространенную марку стали Ст3. Прогнозируемый ресурс работы аппарата сушки, изготовленного из стали этой марки, имеющего толщину стенки 10 мм, работающего в парах кислого гудрона при температуре 120 °С, составит 5–6 лет.

Ключевые слова: сталь Ст3, коррозия, кислый гудрон.

Введение

Кислые гудроны (КГ) – крупнотоннажный отход, образующийся при очистке нефтяных масел концентрированной серной кислотой или олеумом. Значительные количества кислых гудронов находятся в прудах-накопителях, занимающих достаточно большие площади в лесопарковых зонах и загородных массивах. С одной стороны, эти отходы нефтехимического производства загрязняют почву, водный и воздушный бассейны. С другой стороны, запасы кислых гудронов можно использовать как сырье для получения товарных нефтехимических продуктов.

Состав кислых гудронов сложен, он включает большое число разнообразных углеводородов, а также широкий спектр сульфосоединений, таких как серная и сульфоновые кислоты, кислые и средние эфиры серной кислоты [1]. Содержание серной кислоты в кислом гудроне меняется от долей процента до 10–15 масс.% в зависимости от срока хранения гудрона в прудах и места отбора пробы. Сульфокислоты по силе приравниваются к сильным неорганическим кислотам. Значительное содержание серной кислоты и сульфокислот в кислом гудроне обуславливает высокую коррозионную активность КГ по отношению к металлам. Поэтому при изготовлении аппаратуры по переработке кислого гудрона необходимо знать устойчивость металлических конструкций к воздействию агрессивной среды, создаваемой кислым гудроном.

Сложность состава КГ позволяет предположить, что опасность представляет не только сам КГ, но и выделяющиеся продукты испарения. Нами проведены исследования коррозионного воздействия паров кислого гудрона на наиболее

распространенную марку стали Ст3 в процессе сушки КГ при температуре 120°С. Сталь Ст3 характеризуется как конструкционная углеродистая, её химический состав приведен в табл. 1 [2].

Для исследования коррозионного воздействия кислых гудронов на сталь этой марки был взят образец кислого гудрона из пруда с 394 км шоссе Москва – Нижний Новгород. Образец КГ предварительно был проанализирован на содержание серной кислоты, сульфокислот и основных групп углеводородов. Состав кислого гудрона представлен в табл. 2.

Экспериментальная часть

Для изучения коррозионного воздействия кислого гудрона на металлы, изготовлен прибор из термостойкого стекла (рис. 1), состоящий из сосуда (3) объемом 400 см³. Сосуд закрывается пришлифованной пробкой (9), внутри которой имеется крючок для подвешивания испытуемых образцов металла. Сосуд имеет две горловины: одна (7) для термопары, а другая (8) – для продувки азотом и отбора газовой пробы. Держатель образцов металла (4) состоит из фторопластовой пластины длиной (80±0.5) мм и шириной (10±0.5) мм, на обоих концах которой есть крепежные отверстия. Образцы стали (5) брали в виде прямоугольных пластин размером (32±0.5)×(21±0.5) мм, толщиной 2 мм.

Сосуд (3) размещается в цилиндрической электропечи (1) типа «труба в трубе», снизу изолируется асбестовой тканью для поддержания постоянной температуры. Прибор сконструирован таким образом, чтобы стальные пластины не касались расплава КГ.

Подготовка образца к испытанию

Из листового железа марки Ст3 вырезаются пластины определенных размеров. Указанные

Таблица 1

Элемент	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	As
Содержание, масс. %	0.14–0.22	0.05–0.17	0.40–0.65	до 0.30	до 0.05	до 0.04	до 0.30	до 0.30	до 0.08

Таблица 2

Наименование показателя	Содержание, масс. %
Углеводороды и смолы	15.1
Асфальтены (в том числе асфальтогенные сульфокислоты)	55.8
Карбены, карбоиды и механические примеси	0.1
Вода	18.5
H ₂ SO ₄	6.5
Сульфокислоты	4.0

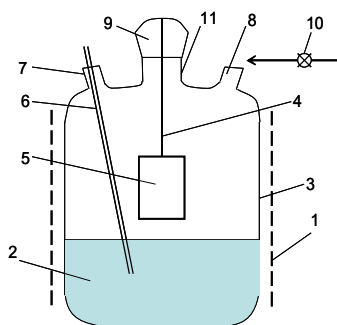


Рис. 1. Прибор для определения коррозионного воздействия кислого гудрона:

- 1 – цилиндрическая электропечь типа «труба в трубе»;
- 2 – кислый гудрон;
- 3 – сосуд;
- 4 – держатель образца металла;
- 5 – образец стали;
- 6 – термодпара;
- 7 – горловина для термодпары;
- 8 – вход для азота;
- 9 – пришлифованная пробка с крючком;
- 10 – кран;
- 11 – горловина пробки 9

выше пластины перед испытанием зачищаются от заусениц и шлифуются наждачной бумагой. Затем пластины промываются водой, спиртом или ацетоном, высушиваются до постоянной массы и хранятся в эксикаторе при комнатной температуре [3]. Подготовленные к испытанию пластины берутся только пинцетом.

Проведение испытания

Взвешенные образцы стали Ст3 закрепляются в держателе по обе стороны фторопластовой пластины. Держатель образцов металла подвешивается на крючок, впаянный в пробку сосуда.

Сосуд заполняется расплавленным кислым гудрон, разогретым до температуры 70–80°C, и закрывается пробкой. Через горловину (8) сосуд продувается газообразным азотом из баллона. После продувки закрывается кран (10), включает-ся обогрев электропечи, температура кислого гудрона в сосуде поддерживается на уровне 120°C.

Периодически, по истечении определенного времени образцы вынимаются и переносятся в эксикатор. После охлаждения они взвешиваются на аналитических весах.

Результаты эксперимента

При температуре эксперимента КГ переходит в вязко-текучее состояние, при этом часть его легколетучих компонентов образует паровую фазу. С течением времени под воздействием коррозионно-активных компонентов паровой фазы над расплавом кислого гудрона пластины стали Ст3 покрывались рыхлым налетом черного цвета – оксидом железа(II).

В табл. 3 и для наглядности на рис. 2 представлены данные изменения массы образцов стали Ст3 в парах кислого гудрона при температуре 120°C.

Таблица 3

Изменение массы образцов стали Ст3, находящихся над кислым гудроном при температуре 120°C

Время выдерживания, ч	0	2.30	6	11.30	16.30	20	25.30	28.30	34.30	39
Образец № 1, масса, г	9.8020 ± 0.0001	9.8030 ± 0.0002	9.8093 ± 0.0001	9.8208 ± 0.0002	9.8361 ± 0.0002	9.8440 ± 0.0002	9.8426 ± 0.0001	9.8360 ± 0.0002	9.8576 ± 0.0002	9.8715 ± 0.0002
Образец № 2, масса, г	9.5819 ± 0.0002	9.5827 ± 0.0002	9.5872 ± 0.0002	9.6032 ± 0.0001	9.6116 ± 0.0001	9.6300 ± 0.0002	9.6240 ± 0.0002	9.6192 ± 0.0002	9.6356 ± 0.0002	9.6423 ± 0.0001

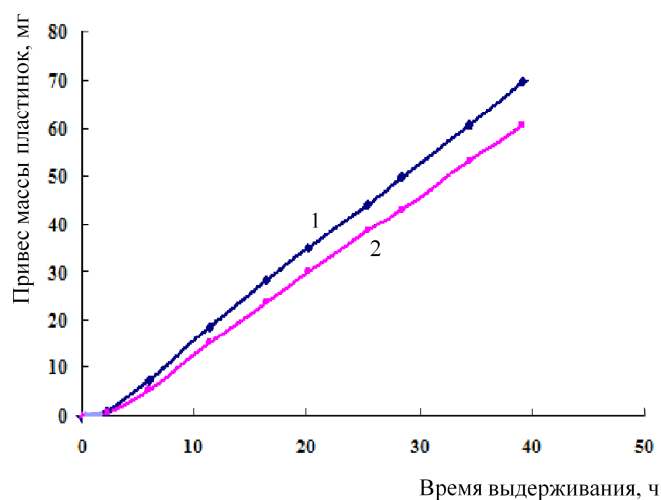


Рис. 2. Изменение массы стали Ст3 под воздействием паров кислого гудрона: 1 – образец № 1, 2 – образец № 2

Максимальное время пребывания образцов стали над расплавом КГ составило 39 часов. Прибыль массы пластин за это время в среднем составила 64.9 мг. Экстраполяция полученных данных на больший срок воздействия коррозионно-активных паров, показывает, что при «обрастании» в течение года коррозия пластины толщиной 2 мм составит ~70% от исходной массы. Поэтому при переработке кислого гудрона в аппаратах из стали Ст3 требуется предварительная очистка кислого гудрона от серной кислоты и сульфокислот.

Одновременно исследован состав газовой фазы хромато-масс-спектрометрическим методом. В газовой пробе обнаружены: сернистый газ – 16.34%, бензол – 52.94%, толуол – 30.72%. Вероятнее всего эти соединения образуются в процессе разложения сульфокислот и других сульфо соединений при температуре 120°C. Основную долю в состав газовой фазы, по-видимому, вносят бензолсульфокислота и толуолсульфокислота. Эти кислоты по силе действия относятся к сильным и вносят большой вклад в коррозию исследуемого материала.

Агрессивным соединением в составе паров над КГ является сернистый газ. Он оказывает стимулирующее действие на коррозию в присутствии паров воды [4].

Следует отметить, что в процессе сушки КГ на более холодных участках сосуда были видны капельки воды, что подтверждает наличие «влажной» или «мокрой» коррозии.

Из табл. 2 видно, что сталь довольно активно корродирует при контакте с кислым гудроном. Ресурс работы аппарата сушки кислого гудрона, изготовленного из стали Ст3 с толщиной стенок 10 мм, оценивается в 5–6 лет.

Список литературы

1. Фролов А.Ф., Титова Т.С., Карпова И.В., Денисова Т.Л. О составе кислых гудронов сернокислотной очистки нефтяных масел // Химия и технология топлив и масел. 1985. № 6. С. 37–38.
2. Приданцев М.В., Давыдова Л.Н., Тамарина И.А. Конструкционные стали. Справочник. М.: Металлургия, 1980. 288 с.
3. Справочник по сталям и методам их испытаний / Под ред. М.С. Ароновича. Пер. с нем. М.: Металлургиздат, 1958. 919 с.
4. Семенова И.В. Коррозия и защита от коррозии, М.: Физматлит, 2002. С. 152–153.

THE STUDY OF St3 STEEL CORROSION UNDER DEHYDRATION OF ACID SLUDGE*E.V. Zhebryakov, V.F. Zanozina, M.V. Khmeleva, E.N. Fedoseeva*

The corrosive effect of acid sludge vapors on the most common steel St3 has been studied. An expected lifespan of 10 mm thick metal constructions made of this steel under the conditions studied is 5–6 years.

Keywords: steel St3, corrosion, acid sludge.

References

1. Frolov A.F., Titova T.S., Karpova I.V., Denisova T.L. O sostave kislyh gudronov serno-kislotnoj ochistki neftyanyh masel // Himiya i tekhnologiya topliv i masel. 1985. № 6. S. 37–38.

2. Pridancev M.V., Davydova L.N., Tamarina I.A.

Konstrukcionnye stali. Spravochnik. M.: Metallurgiya, 1980. 288 s.

3. Spravochnik po stalyam i metodam ih ispytanij / Pod red. M.S. Aronovicha. Per. s nem. M.: Metallurgizdat, 1958. 919 s.

4. Semenova I.V. Korroziya i zashchita ot korrozii, M.: Fizmatlit, 2002. S. 152–153.