

Р. Э. МЕТСИК, А. А. ХАЛЛИК

АТМОСФЕРНАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛА В РАЙОНЕ ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ В ЭСТОНСКОЙ ССР

Известно [1—3], что загрязнение атмосферы способствует существенному усилению атмосферной коррозии металлов. Термическая переработка горючих сланцев в северо-восточном регионе ЭССР, а также эксплуатация Эстонской и Нарвской ГРЭС являются причиной загрязнения воздуха специфическими загрязнителями [4].

Цель настоящего исследования — выяснить влияние этих факторов на скорость и механизм коррозии, а также на состав коррозионных продуктов.

Скорость атмосферной коррозии металла изучали методом определения потери массы. Образцы углеродистой стали марки Ст.3 подвешивали на высоте 4 м от поверхности земли и выдерживали на открытом воздухе в течение различных промежутков времени. Эксперименты проводили в четырех местах: непосредственно на территории сланцеперерабатывающего предприятия ПО «Сланцехим» (точка 1), в трех километрах от него в г. Кохтла-Ярве (точка 2), в г. Кивиыли, где загрязнителем является сланцехимический завод «Кивиыли», (точка 3) и — для сравнения — в Таллине (точка 4).

Оказалось, что наиболее коррозионно-агрессивной атмосфера является над территорией сланцеперерабатывающего предприятия. Скорость коррозии стали там в среднем в 8—12 раз выше, чем в атмосферных условиях Таллина. При сравнении коррозии образцов, испытанных в Кохтла-Ярве и Кивиыли, было установлено, что в первом случае она примерно вдвое больше. Основная причина этого — более высокое содержание пыли в воздухе Кохтла-Ярве. По мере удаления от ПО «Сланцехим» содержание в воздухе вредных примесей (SO_2 и пыли) уменьшается. Соответственно уменьшается и коррозия металла — в зависимости от продолжительности эксперимента в 1,3—3 раза (табл. 1).

Таблица 1

Динамика атмосферной коррозии образцов стали марки Ст.3

Место испытания	Содержание вредных примесей в воздухе, % от содержания в сельской атмосфере		Скорость коррозии, мг/(м ² · ч)			
			Длительность испытания, мес			
	Пыль	SO ₂	3	6	12	25
1	15 000	6000	675	310	160	125
2	800	1500	220	150	110	95
3	400	1500	142	81	50	46
4	500	2500	56	25	18	16

Химический состав пыли
в различных местах ЭССР, %

Компонент	Кохтла-Ярве	Таллин
Органические вещества	4,1	8,2
Оксид:		
алюминия	9,1	0,9
железа (III)	4,9	0,3
кальция	28,5	4,6
магния	1,2	0,1
калия и натрия	6,5	0,2
Диоксид:		
кремния	33,3	77,4
углерода	2,0	0,5
Сера	0,8	—
Серный ангидрид	7,5	1,8
Хлорид:		
калия	3,7	Нет
кальция	1,5	Нет

Соотнесение содержания вредных примесей в воздухе района сланцепереработки и Таллина со скоростью коррозии показало следующее. Несмотря на то, что содержание пыли и двуокиси серы в атмосфере Таллина больше, чем в Кивиыли, и сходно с содержанием этих веществ в точке 2 в Кохтла-Ярве, скорость коррозии таллинских образцов примерно в 3 раза меньше, чем кивиыльских, а разница в этом плане между Таллином и Кохтла-Ярве еще значительнее. Наиболее коррозионно-агрессивное действие атмосферы сланцехимического района обусловлено, скорее всего, специфическим составом пыли (табл. 2), в первую очередь наличием хлоридов калия и кальция, которые являются сильными активаторами коррозии [2, 5]. Установлено, что они образуются в результате взаимодействия органических хлористых соединений керогена горючего сланца с его минеральной частью в топке теплоэлектростанции [6] — в данном случае ТЭЦ «Кохтла-Ярве».

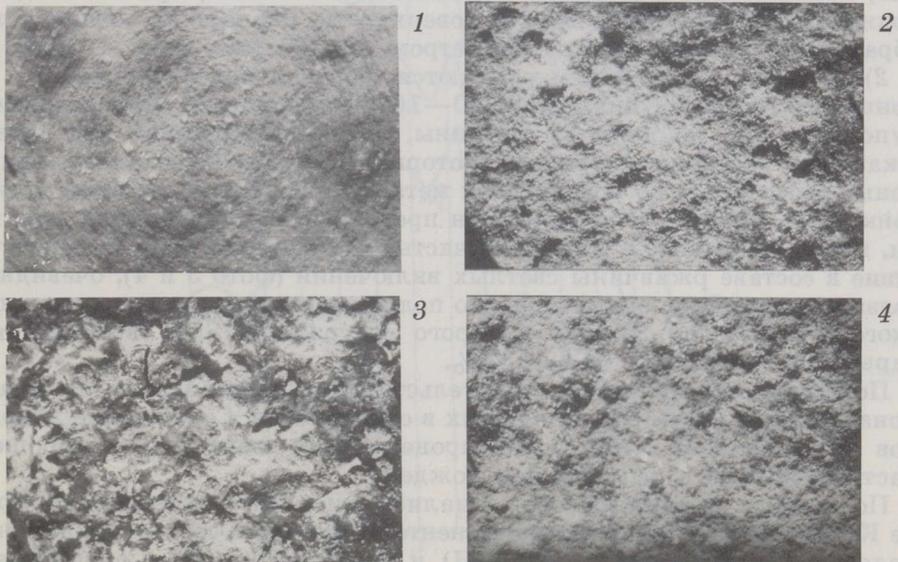


Рис. 1

Микрофотографии поверхности образцов стали, выдержанных в атмосферных условиях Кохтла-Ярве в течение трех (1), шести (2), двенадцати (3) и 25 (4) месяцев; отраженный свет; $\times 26$

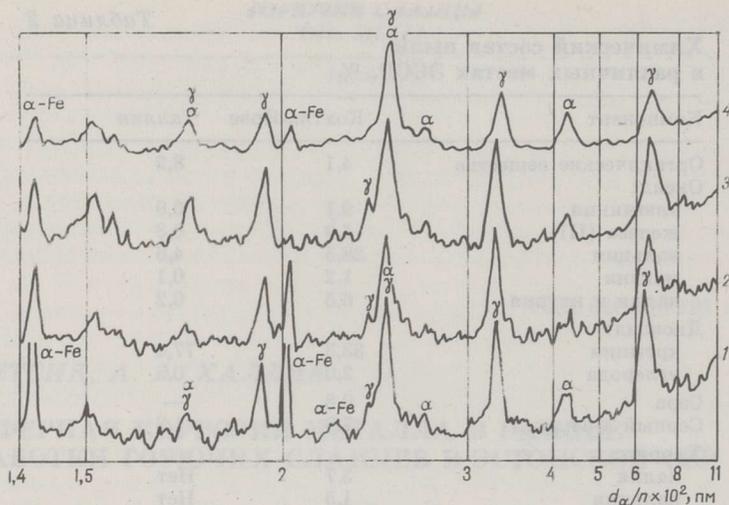


Рис. 2

Рентгенограммы продуктов коррозии, образовавшихся при экспонировании образцов в открытой атмосфере; 1—4 — см. в подписи к рис. 1; α — α -FeO(OH); γ — γ -FeO(OH); SO_4^{2-} — сульфат-ион; OH — гидроксильная группа; ? — неидентифицированные соединения

Поскольку содержание и химический состав пыли и газов, присутствующих в воздухе, играют существенную роль в развитии процесса коррозии, весьма интересен вопрос о их влиянии на состав ее продуктов. Фазовый и химический состав ржавчины, которая образовалась в условиях открытой промышленной атмосферы в Кохтла-Ярве, анализировали различными физико-химическими методами.

Визуальная оценка образцов и анализ микроснимков (рис. 1) показывают, что уже относительно непродолжительная экспозиция (3—6 мес) приводит к образованию сравнительно толстого, причем неоднородного, слоя ржавчины по всей поверхности. Вначале на поверхности образуются мелкие купола диаметром 20—50 мкм (рис. 1, фото 1 и 2), которые со временем сливаются, образуя более крупные — в конце эксперимента диаметром 60—100 мкм (фото 3). При развитии куполов в них появляются трещины, и скапливающийся над слоем ржавчины раствор электролита (который содержит железо и сульфат-ионы) растекается по поверхности металла, образуя после высыхания тонкий аморфный слой. Старая, он превращается в блестящие чешуйки, плохо связанные с остальной частью ржавчины (фото 4). Присутствие в составе ржавчины светлых включений (фото 3 и 4), очевидно, связано с наличием сульфатов, что подтверждают результаты химического анализа, по данным которого содержание SO_4^{2-} в ржавчине варьирует в пределах 1,14—1,81 %.

Полученные результаты свидетельствуют о важной роли сульфат-иона, а также SO_2 и SO_3 , входящих в состав газов. Содержание хлоридов не превышает сотых долей процента, что связано с их хорошей растворимостью и вымыванием дождем.

По данным рентгенофазового анализа (рис. 2), в открытой атмосфере Кохтла-Ярве основными компонентами фазового состава ржавчины являются лепидокрокит γ -FeO(OH) и гетит α -FeO(OH). Со временем интенсивность дифракционных максимумов лепидокрокита уменьшается, а у гетита — увеличивается. Магнетит не обнаружен. Химическим анализом установлено, что железо в составе ржавчины находится в виде Fe^{3+} .

Рентгенографическое изучение продуктов коррозии дает возможность количественно оценить кристалличность слоя ржавчины и — по интенсивности максимумов дифракции подложки — толщину слоя продуктов коррозии. Оказалось, что толщина слоя ржавчины, появляющейся в первом полугодии, небольшая (I_{Fe} 43 и 32 мм). Во втором полугодии образуется более толстый слой (I_{Fe} 9 и 7 мм) (рис. 2; табл. 3).

Таблица 3

Рентгенографическая характеристика продуктов коррозии, образовавшихся в открытой атмосфере г. Кохтла-Ярве

Время экспонирования, мес	Усредненные интенсивности дифракционных максимумов I^* , мм		Отношение $\frac{I_{\gamma-FeO(OH)}}{I_{\alpha-FeO(OH)}}$	Условная кристалличность слоя ржавчины**	I_{Fe} , мм
	$I_{\gamma-FeO(OH)}$	$I_{\alpha-FeO(OH)}$			
3	34	10	3,4	44	4
6	30	8	3,8	38	32
12	33	11	3,0	44	9
25	20	8	2,5	28	7

* I — среднее арифметическое интенсивностей трех характеристических дифракционных максимумов: для $\gamma-FeO(OH)$ при d_n/n 630, 329 и 194 пм, для $\alpha-FeO(OH)$ при d_n/n 420, 270 и 218 пм.

** Выражена суммой усредненных интенсивностей дифракционных максимумов I для γ - и $\alpha-FeO(OH)$.

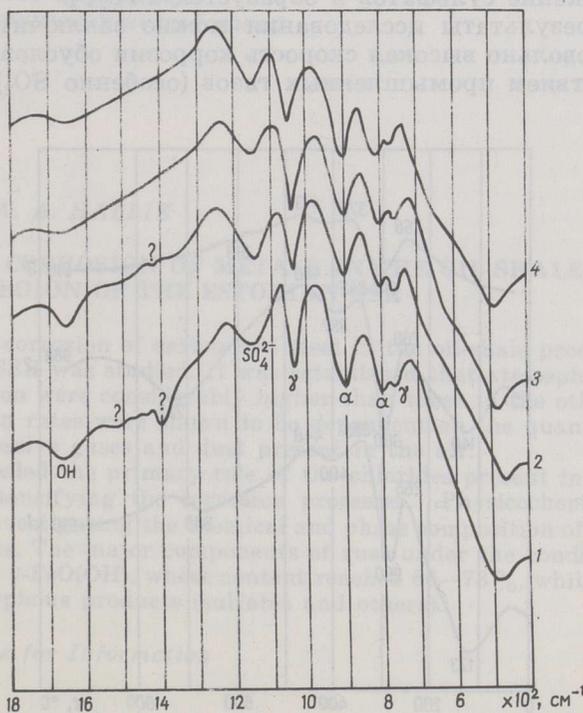


Рис. 3
ИК-спектры поглощения ржавчины, образовавшейся при экспонировании образцов в открытой атмосфере; 1—4 — см. в подписи к рис. 1; обозначения см. в подписи к рис. 2

Интересно, что соотношение интенсивностей дифракционных максимумов I_{γ}/I_{α} при сроке экспонирования до одного года изменяется мало. При более длительной экспозиции (25 мес) это соотношение резко уменьшается. Одновременно условная кристалличность убывает с 44—38 до 28 — за счет снижения содержания в ржавчине лепидокрокита.

Чтобы обнаружить в составе ржавчины соединения и ионы, которые невозможно идентифицировать рентгенографически (из-за их рентгеноаморфности), были использованы методы инфракрасной спектроскопии (ИКС) (рис. 3) и термогравиметрии (ДТА) (рис. 4).

ИК-спектры ржавчины в диапазоне $400—4000 \text{ см}^{-1}$ в общем подтверждают результаты рентгенофазового анализа. Полосы поглощения $\gamma\text{-FeO(OH)}$ более интенсивны, чем у $\alpha\text{-FeO(OH)}$. Содержание сульфатов подтверждается в интервале $1130—1140 \text{ см}^{-1}$. Однако осталась неизвестной конкретная формула присутствующей соли (солей). В интервале $1630—1650 \text{ см}^{-1}$ идентифицирована полоса поглощения (ОН). С течением времени максимум полос поглощения (ОН) уменьшается. Термогравиметрическим методом определены кривые ДТА продуктов коррозии, рассчитано содержание гидроксидов Fe γ - и α -модификации в ржавчине и установлена потеря массы испытуемых образцов при различных температурах. Общая потеря массы составляет в среднем 17,7 %. Надо отметить, что со временем (при более длительном экспонировании) доля содержащейся в продуктах коррозии кристаллизационной и сорбированной воды уменьшается. Содержание кристаллического FeO(OH) колеблется от 66 до 73 %. В связи с присутствием в ржавчине сульфатов железа некоторые кривые ДТА (рис. 4, кривые 1 и 2) имеют небольшой эндотермический эффект при температуре 688 и 732 °С, когда удаляется конституционная вода, происходит разложение сульфатов и образуется $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Обобщая результаты исследования можно заключить, что наблюдающаяся довольно высокая скорость коррозии обусловлена агрессивным воздействием промышленных газов (особенно SO_2) и пыли (осо-

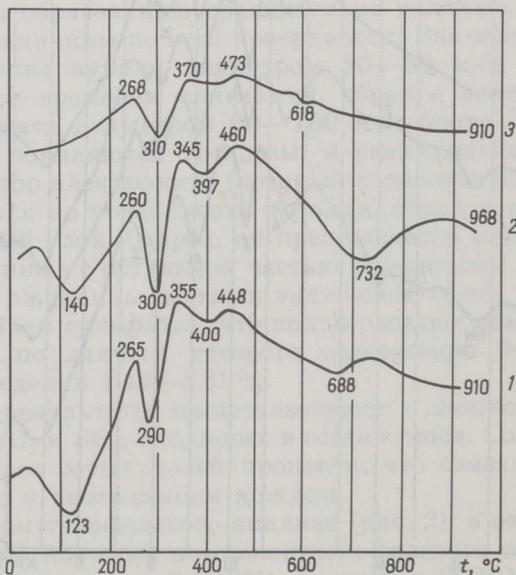


Рис. 4

Кривые ДТА продуктов коррозии образцов, выдержанных в открытой атмосфере при трех- (1), шести- (2) и 25-месячной (3) экспозиции

бенно хлоридов и сернистого ангидрида). Анализ химического и фазового состава ржавчины доказал, что в состав продуктов коррозии входят в основном лепидокрокит и гетит. Концентрация гетита в ходе коррозии увеличивается, а лепидокрокита — уменьшается. Железо в ржавчине находится в виде Fe^{3+} .

ЛИТЕРАТУРА

1. *Томашов Н. Д.* Теория коррозии и защиты металлов. — М., 1959.
2. *Кукурс О., Упите А., Хонзак И. и др.* Продукты атмосферной коррозии железа и окраска по ржавчине. — Рига, 1980.
3. *Скалли Дж.* Основы учения о коррозии и защите металлов. — М., 1978. С. 105—108.
4. *Метсик Р. Э., Халлик А. А.* О некоторых специфических факторах, влияющих на атмосферную коррозию стали в условиях Эстонской ССР // Защита металлов. 1985. Т. 21, № 4. С. 612—614.
5. *Метсик Р. Э., Халлик А. А.* Влияние различных хлоридов на коррозию металлов // Сланцевая промышленность / ЭстНИИНТИ. 1986. № 6. С. 17—19.
6. *Метсик Р. Э.* Исследование карбоновых кислот, сернистых и хлористых соединений при термической переработке эстонских сланцев, механизм их коррозионного действия и вопросы защиты аппаратуры в сланцехимической промышленности: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. — Таллин, 1970.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию
29.05.1987

*Эстонский НИИ
научно-технической информации
и технико-экономических исследований
(ЭстНИИНТИ)
г. Таллин*

R. E. METSIK, A. A. HALLIK

ATMOSPHERIC CORROSION OF METALS IN THE OIL-SHALE PROCESSING REGION OF THE ESTONIAN SSR

The atmospheric corrosion of carbonized steel in the oil-shale processing region of the Estonian SSR was studied. It was established that atmospheric corrosion rates in this region were considerably higher than those in the other regions of Estonia. Corrosion rates were shown to be dependent on the quantity and composition of aggressive gases and dust present in the air.

The study revealed the primary role of the chlorides present in dust and the SO_2 of air in intensifying the corrosion processes. Physicochemical methods were applied to investigating the chemical and phase composition of the resulting corrosion products. The major components of rust under the conditions investigated were α - and γ - $FeO(OH)$, whose content reached 66—73 %, while the rest was made up of amorphous products (sulfates and others).

*Estonian Institute for Information
Tallinn*