

УДК 620.193:665.6

Оценка стойкости стали 12X18H10T к питтинговой коррозии в растворах, моделирующих конденсаты пропаривания установок НПЗ

В. В. Бурлов¹, Т. П. Парпуц¹, А. И. Алцыбеева¹, Т. М. Кузина¹,
С. М. Решетников²

¹ ОАО "Всероссийский научно-исследовательский институт нефтехимических процессов", Санкт-Петербург

² Удмуртский государственный университет, Ижевск

E-mail: kuzinov@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 02.02.2009.

Химическим и электрохимическим методами ГОСТ 9.912 исследована стойкость сенсibilизированной стали 12X18H10T в водных растворах электролитов, моделирующих конденсаты пропаривания оборудования основных установок НПЗ — первичной переработки нефти, риформинга и гидроочистки тяжелых фракций. Модели конденсатов предложены на основании результатов многолетних анализов конденсатов пропаривания установок Киришского НПЗ. Показано, что основные показатели склонности стали к питтинговой коррозии (питтинговый фактор и электрохимические базисы питтингостойкости) аустенитных сталей типа X18H10T зависят от концентрации агрессивных анионов и их соотношений в растворах. Для прогнозирования вероятности появления питтингов в растворах предложена система корреляционных зависимостей.

Ключевые слова: питтинговая коррозия, установки переработки нефти, конденсаты пропаривания, сталь 12X18H10T.

В [1, 2] нами обсуждены стойкость сталей различных классов и возможность их ингибиторной защиты от общей и питтинговой коррозии при пропаривании оборудования НПЗ при его подготовке к ремонтам. Цель настоящего исследования — выявление зависимости величины питтингового фактора (ПФ) и вероятности зарождения питтинга на аустенитных сталях от содержания агрессивных анионов в водных растворах электролитов, моделирующих конденсаты пропаривания оборудования НПЗ.

Аустенитные хромоникелевые стали типа X18H10T широко используются на НПЗ для изготовления аппаратов и трубопроводов технологических установок, а также в качестве плакирующих слоев.

Аустенитные хромоникелевые нержавеющие стали обладают повышенной коррозионной стойкостью в газовых и парогазовых средах (в том числе сероводородсодержащих) нефтеперерабатывающих производств при повышенных температурах, а также в растворах электролитов — при конденсации влаги в низкотемпературном оборудовании.

Повышенная коррозионная стойкость сталей обусловлена образованием на ее поверхности защитных пленок, в состав которых входит хром, что снижает их химическую коррозию в газовых средах и обеспечивает пассивацию сталей во многих растворах электролитов, характерных для процессов нефтепереработки.

В то же время аустенитные стали, обладая высокой коррозионной стойкостью к общей коррозии, в определенных средах (электролитах) способны подвергаться локальным поражениям — питтинговой коррозии, межкристаллитной коррозии, транс- и межкристаллитному коррозионному растрескиванию. В наибольшей степени этим видам разрушений подвержены аустенитные сварные швы, характеризующиеся своей химической и структурной неоднородностью, повышенными внутренними напряжениями.

При пропаривании оборудования в результате конденсации пара происходит растворение присутствующих в аппаратуре отложений с образованием конденсатов различной степени агрессивности, стекающих по стенкам аппаратов. Более того, в период простоя и пропаривания оборудования, несмотря на относительно малую продолжительность этих операций по сравнению со временем эксплуатации в рабочем режиме, вероятность локальных коррозионных процессов возрастает под действием полиотионовых кислот и других серосодержащих соединений (тиосульфат-ионов, серы и др.).

Как показала практика, в процессе пропаривания оборудования в основном на металле происходит зарождение питтингов, которые не представляют опасности сами по себе. Однако зародившиеся питтинги могут получить дальнейшее развитие в период простоя и в процессе эксплуатации оборудования в рабочем режиме и могут вы-

ступать в роли инициаторов коррозионного растрескивания.

В настоящее время не существуют каких-либо нормативных документов для НПЗ по длительности операции пропаривания аппаратов и по предельно допустимым концентрациям коррозионно-агрессивных компонентов в конденсатах пропаривания, при которых снижается вероятность зарождения или возникновения питтинга. В литературе эти данные также отсутствуют.

На основании многолетних экспериментальных исследований состава конденсатов пропаривания основных установок Киришского НПЗ нами установлены следующие границы изменения концентраций основных питтингообразующих ионов, охватывающие практически все варианты пропарочных конденсатов из различных аппаратов установок:

- $[Cl^-]$ — от 1 до 5000 мг/дм³;
- $[SO_4^{2-}]$ — от 1 до 5000 мг/дм³;
- $[S_2O_3^{2-}]$ — от 1 до 100 мг/дм³.

Для лабораторных исследований использовали образцы стали 12Х18Н10Т промышленной плавки в состоянии поставки (закалка с 1020...1050 °С), сенсibilизированные дополнительным нагревом при 650 ± 10 °С с выдержкой 1 ч, химического состава, % (мас.): С — 0,074; Cr — 17,84; Ni — 9,51; Ti — 0,58; Si — 0,31; Mn — 1,23; P — 0,02; S — 0,035; Fe — остальное.

Выбор стали 12Х18Н10Т для испытаний обусловлен близким химическим составом и термической обработкой к сталям типа Х18Н10Т, широко используемым для изготовления оборудования НПЗ.

Стойкость стали 12Х18Н10Т к питтинговой коррозии в модельных водных растворах электролитов оценивали химическим и электрохимическим методами в соответствии с ГОСТ 9. 912 [3]. Методология испытаний подробно описана в предыдущих статьях [1, 2].

С учетом того, что один из компонентов растворов, а именно $S_2O_3^{2-}$, способен подвергаться электрохимическим превращениям на стальном электроде, которые будут протекать параллельно с процессами образования пассивирующих слоев, были проведены исследования по поляризации платинового электрода. Принимая во внимание абсолютную инертность платины в рабочих растворах, все протекающие на ней процессы можно связать с электрохимическим окислением и восстановлением воды и превращениями ионов $S_2O_3^{2-}$.

Значения потенциалов E приведены относительно нормального водородного электрода. Наличие питтингов и их параметры определялись металлографически на микроскопе "Axivert" с использованием компьютерной программы Видео-тест-мастер.

Экспериментальные исследования проводили в модельных растворах при pH ~ 4,5. С учетом данных по содержанию анионов в реальных конденсатах пропаривания основных установок НПЗ, для лабораторных экспериментов были выбраны интервалы концентраций: $[Cl^-] = 0...5000$ мг/дм³ ($0...140 \cdot 10^{-3}$ г-ион/дм³); $[SO_4^{2-}] = 0...5000$ мг/дм³ ($0...52 \cdot 10^{-3}$ г-ион/дм³); $[S_2O_3^{2-}] = 0...100$ мг/дм³ ($0...1,25 \cdot 10^{-3}$ г-ион/дм³). Соотношения концентраций анионов (г-ион/дм³) изменялись в следующих интервалах: $[Cl^-]/[SO_4^{2-}] = 1,346-8,077$; $[Cl^-]/[S_2O_3^{2-}] = 11,2-560$; $[SO_4^{2-}]/[S_2O_3^{2-}] = 4,16-83,2$. Таким образом, в эксперименте изменялись концентрации ионов Cl^- , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ и их соотношения, все остальные параметры, влияющие на питтингообразование, поддерживались постоянными.

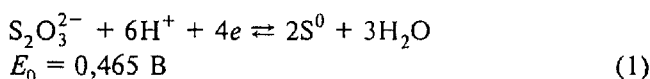
В табл. 1 приведены результаты экспериментальных коррозионных испытаний в некоторых модельных растворах по химическому методу (всего было испытано 37 растворов). В качестве харак-

1. Результаты ускоренных коррозионных испытаний сенсibilизированной стали 12Х18Н10Т на стойкость к питтинговой коррозии в некоторых модельных растворах (pH ~ 4,5), содержащих ионы Cl^- , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, по химическому методу ГОСТ 9.912. $\tau \approx 400$ ч. ПФ — питтинговый фактор

№ п/п	Концентрация в растворе, мг/дм ³			Сред- нее число пит- тингов	Характе- ристики самого глубокого питтинга		ПФ _{эксп}
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻		h, мм	d, мм	
1	500	0	0	Питтинги отсутствуют			
2	0	500	0	То же			
3	500	500	0	»			
4	0	500	100	10	0,220	0,480	480
5	500	0	100	3	0,008	0,103	503
6	500	500	10	11	0,030	0,153	48
7	500	500	25	4	0,048	0,135	61
8	500	500	50	13	0,090	0,180	101
9	500	500	100	24	0,180	0,600	337,7
10	500	1000	100	15	0,088	0,458	142
11	1000	500	100	12	0,240	0,992	663
12	1000	1000	10	Питтинги отсутствуют			
13	1000	1000	100	10	0,080	0,288	80
14	250	750	50	5	0,056	0,187	84,6
15	750	250	50	3	0,092	0,291	242,1
16	100	100	2	Питтинги отсутствуют			
17	100	100	5	То же			
18	100	100	10	25	0,042	0,193	61
19	5000	500	100	2	0,200	0,662	146,7
20	5000	5000	100	22	0,028	0,148	26,7

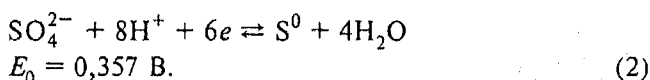
теристик питтингообразования приведены среднее число питтингов на поверхности пластины, глубина и диаметр (в мм) самого глубокого питтинга и питтинговый фактор, рассчитываемый как отношение глубины самого глубокого питтинга к скорости общей коррозии по потере массы (в мм за период испытаний) [4].

Из полученных результатов следует, что в хлоридных, сульфатных и хлоридно-сульфатных растворах в отсутствие $S_2O_3^{2-}$ питтинги на sensibilizированной и закаленной сталях за период испытаний не образуются, что, очевидно, связано с торможением катодного процесса из-за недостаточной концентрации деполяризатора. В чисто тиосульфатном растворе питтинги на стали не образуются, по-видимому, вследствие отсутствия ионов Cl^- и SO_4^{2-} , инициирующих питтингообразование. Питтинги появляются только при введении тиосульфат-ионов в базовые растворы (хлоридные, сульфатные, хлоридно-сульфатные). Полученные данные согласуются с существующими представлениями о процессе питтингообразования на нержавеющих сталях и указывают на то, что тиосульфат-ион выступает в качестве катодного деполяризатора по реакции:



и стабилизатора питтинга вследствие образования серы, которая, адсорбируясь на отдельных участках, стимулирует и стабилизирует питтинг, усиливая действие хлорид- и сульфат-ионов при недостаточной концентрации последнего для пассивации питтинга.

Кроме того, нами обнаружено, что питтинги в сульфатном растворе в присутствии ионов $S_2O_3^{2-}$ в несколько раз глубже, чем в хлоридном, даже при их большем количестве. Это, по-видимому, можно объяснить участием сульфат-ионов в катодных реакциях с образованием серы, стабилизирующей питтинг:



В чисто хлоридных растворах в присутствии тиосульфат-ионов с ростом концентрации Cl^- геометрические размеры питтинга увеличиваются, что совпадает с общепринятыми представлениями о роли хлорид-иона в формировании питтинга.

Из данных табл. 1 следует, что показатели питтингообразования на sensibilizированной стали зависят как от абсолютных концентраций агрессивных ионов в растворах, так и их соотношений.

При постоянном отношении в растворах концентраций хлорид- и сульфат-ионов (массовое 1 : 1 или г-ионное 2,692) с ростом концентрации тиосульфат-ионов геометрические размеры само-

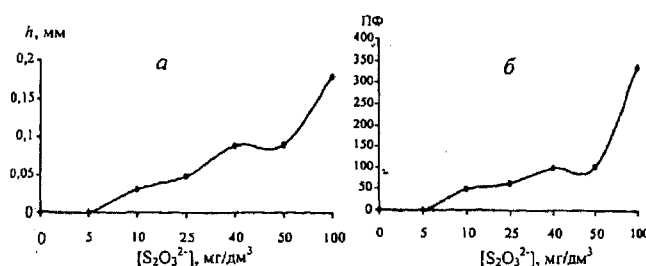


Рис. 1. Зависимость характеристик питтингов на sensibilizированной стали 12X18H10T от концентрации тиосульфат-ионов $[S_2O_3^{2-}]$ в модельных растворах конденсатов пропаривания при содержании хлорид- и сульфат-ионов по 500 мг/дм³: а — глубина питтинга h ; б — питтинговый фактор

го глубокого питтинга и величина ПФ на sensibilizированной стали возрастают. Наиболее наглядно это может быть проиллюстрировано данными, полученными для растворов, содержащих по 500 мг/дм³ хлорид- и сульфат-ионов.

На рис. 1 представлены зависимости основных характеристик питтингов (глубины h , мм, и ПФ) от содержания ионов $S_2O_3^{2-}$ в растворе при равном массовом отношении $[Cl^-]/[SO_4^{2-}] = 500 : 500$ (мг/дм³).

Существует "пороговая" концентрация тиосульфат-ионов, при которой появляются питтинги на sensibilizированной стали (при одновременном наличии в растворе хлорид- и сульфат-ионов), и она определяется не только величиной соотношения $[Cl^-]/[SO_4^{2-}]$, но и концентрацией Cl^- или SO_4^{2-} . "Пороговая" концентрация ионов $S_2O_3^{2-}$ составляет ~5 мг/дм³ при массовом соотношении $[Cl^-]/[SO_4^{2-}] = 1 : 1$ и их концентрациях от 100 до 250 мг/дм³. При концентрациях ионов Cl^- и $SO_4^{2-} > 500$ мг/дм³ и массовом соотношении $[Cl^-]/[SO_4^{2-}] > 1 : 1$, пороговая концентрация $S_2O_3^{2-} \geq 10$ мг/дм³.

В водных растворах с постоянной концентрацией тиосульфат-ионов при изменении в них концентраций хлорид- и сульфат-ионов наблюдаются следующие закономерности в показателях питтингообразования (см. табл. 1):

- при одновременном равном увеличении концентраций Cl^- и SO_4^{2-} (при соблюдении равенства г-ионного отношения (Cl^-/SO_4^{2-}) геометрические размеры питтинга и ПФ уменьшаются (см. табл. 1, опыты 9, 13, 20). Это, по-видимому, связано с увеличением отношений $[Cl^-]/[S_2O_3^{2-}]$ и $[SO_4^{2-}]/[S_2O_3^{2-}]$, т. е. с уменьшением относительной концентрации $S_2O_3^{2-}$, в результате чего кон-

центрация тиосульфат-ионов становится недостаточной для стабилизации питтинга при попадании его в устье питтинга и их влияние на развитие питтинга снижается;

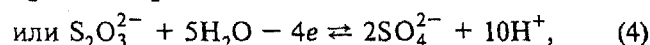
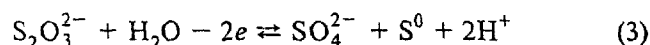
- при увеличении концентрации только сульфат-ионов геометрические размеры питтинга и ПФ уменьшаются с уменьшением отношения $[Cl^-]/[SO_4^{2-}]$ (увеличением г-ионной концентрации SO_4^{2-}) и увеличением отношения $[SO_4^{2-}]/[S_2O_3^{2-}]$ (уменьшением относительной концентрации $S_2O_3^{2-}$)

при постоянном отношении $[Cl^-]/[S_2O_3^{2-}]$ (см. табл. 1, опыты 9 и 10; 11 и 12; 19 и 20).

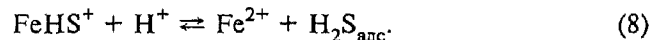
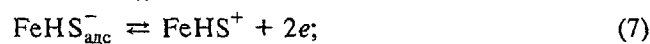
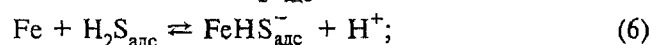
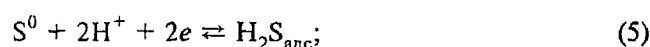
Таким образом, из полученных результатов следует, что характеристики самого глубокого питтинга на сенсibilизированной стали зависят как от абсолютных концентраций агрессивных ионов в растворах, так и их соотношений.

Общие закономерности изменений в характеристиках питтингообразования в растворах электролитов при повышении pH раствора с 4,5 до ~6,8

с ростом концентрации тиосульфат-иона сохраняются (табл. 2). Однако геометрические размеры питтингов, образовавшихся при pH ~ 6,8, и ПФ больше, чем при pH ~ 4,5. Причин этого явления может быть несколько. При увеличении pH раствора может тормозиться реакция (1), но становится возможным протекание реакций анодного окисления тиосульфат-иона:



вызывающих закисление раствора в питтинге, а также серии реакций с участием S^0 и H_2S , приводящих к каталитическому растворению металла в питтинге:



2. Результаты ускоренных коррозионных испытаний сенсibilизированной стали 12Х18Н10Т на стойкость к питтинговой коррозии в водных растворах, содержащих ионы Cl^- , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, при реальных pH раствора, по химическому методу ГОСТ 9.912. $\tau \approx 400$ ч

№ опыта	Концентрация в растворе, мг/дм ³				Потеря массы, г/(м ² · сут.)	Среднее число питтингов	Характеристики самого глубокого питтинга			pH раствора
	Cl^-	SO_4^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	S^{2-}			h, мм	d, мм	ПФ	
1	500	0	100	0	0,0135	Питтинги отсутствуют				—
2	0	500	100	0	0,0865	3	0,112	0,328	608,03	6,10
3	500	500	100	0	0,0128	37	0,100	0,364	366,84	6,80
4	500	500	50	0	0,313	30	0,200	0,663	298,51	6,85
5	500	500	25	0	0,420	5	0,100	0,357	117,37	6,75
6	500	500	10	0	0,322	36	0,072	0,390	104,99	6,71
7	500	500	5	0	0,020	Питтинги отсутствуют				—
8	500	500	2	0	0,020	То же				—
9	500	0	0	100	0,021	*	—	—	—	11,29
10	0	500	0	100	0,021	**	—	—	—	11,30
11	500	500	0	100	0,031	*	—	—	—	11,21
12	500	500	0	50	0,102	14	0,108	0,820	497,24	10,76
13	500	500	0	25	0,383	6	0,088	0,347 × 0,443	107,88	10,65
14	500	500	0	10	0,381	39	0,080	0,347	98,58	10,20
15	500	500	0	5	0,159	6	0,060	0,261	177,20	9,75
16	500	500	0	2	0,015	Питтинги отсутствуют				—
17	500	0	100	100	0,0002	То же				—
18	0	500	100	100	0,0002	**	—	—	—	11,27
19	500	500	100	100	0,012	—				—
20	500	500	50	50	0,075	13	0,040	0,267	250,47	10,74
21	500	500	25	25	0,373	8	0,068	0,198	85,60	10,49
22	500	500	10	10	0,279	3	0,044	0,205	74,65	10,20
23	500	500	5	5	0,374	13	0,096	0,530	120,51	9,75
24	500	500	2	2	0,0005	Питтинги отсутствуют				—

Примечания: * — зарождение питтинга на поверхности;
** — зарождение питтинга на торце.

Большое количество теоретически возможных реакций на поверхности стали и в глубине питтинга усугубляет сложность интерпретации полученных результатов по влиянию как наличия различных анионов, так и их концентраций в растворе, хотя все они опубликованы в различных литературных источниках, посвященных питтингообразованию.

При замене в составе раствора тиосульфат-ионов на сульфид-ионы pH раствора повышается, геометрические размеры питтинга и ПФ уменьшаются (при равных концентрациях хлорид- и сульфат-ионов) (сравни серии опытов 1—8 и 9—16 в табл. 2). В щелочном хлоридном, сульфатном и хлоридно-сульфатном растворах питтинговая коррозия на образцах изученной стали при концентрациях S^{2-} до 100 мг/дм³ выражена неявно. Объяснить это ингибирующим действием только гидроксил-иона будет не совсем правильным, так как при концентрациях $S^{2-} \leq 50$ мг/дм³ питтинг выражен достаточно четко. По-видимому, концентрация сульфидов, составляющая 100 мг/дм³, приводит к формированию стабильных пленок сульфидов никеля, имеющих низкое произведение растворимости ($ПР = 10^{-26}$) и замедляющих коррозионный процесс.

Следует отметить, что в хлоридно-сульфатных растворах, содержащих сульфиды, характеристики питтинговой коррозии несколько ниже, чем в присутствии тиосульфатов. Ингибирующее действие сульфида при щелочных значениях pH (увеличение диссоциированных форм в виде HS^-), возможно, связано с миграцией ионов HS^- в глубь питтинга, что приводит к увеличению в нем кислотности.

При одновременном присутствии в хлоридно-сульфатных растворах в равных концентрациях тиосульфат- и сульфид-ионов геометрические размеры питтинга и ПФ также уменьшаются (см. табл. 2, серии опытов 1—8 и 17—24).

Таким образом, в хлоридно-сульфатных растворах сульфид-ионы обладают меньшей питтингообразующей активностью по сравнению с тиосульфат-ионами и при одновременном присутствии с ионами $S_2O_3^{2-}$ снижают его питтингообразующую способность. Полученные результаты согласуются с существующими представлениями о роли сульфид- (и бисульфид-) ионов в питтингообразовании [5]. Результаты исследований химическим методом сопоставимы с данными, полученными при исследовании стойкости стали электрохимическим методом в тех же растворах (табл. 3). В таб-

3. Электрохимические характеристики сенсibilизированной стали 12X18H10T в водных растворах, содержащих ионы Cl^- , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$. pH ~ 4,5

№ опыта*	Концентрация в растворе, мг/дм ³			Электрохимические характеристики ($\pm 0,03$ В)						
	Cl^-	SO_4^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	E_{cor} , В	E_{pc} , В	E_b , В	E_{rp} , В	ΔE_{pc} , В	ΔE_b , В	ΔE_{rp} , В
1	500	0	0	0,17	0,49	0,49	0,36	0,32	0,32	0,19
2	0	500	0	0,31	—	1,45	1,48	—	1,14	1,17
3	500	0	100	0,06	0,12	0,14	0,06	0,06	0,08	0,00
4	0	500	100	0,28	—	1,40	1,40	—	1,11	1,11
5	500	500	0	0,29	0,45	0,99	0,38	0,16	0,70	0,09
6	500	500	10	0,22	0,40**	0,94	0,09	0,18	0,72	-0,13
7	500	500	25	0,18	0,30**	0,87	-0,09	0,12	0,69	-0,27
8	500	500	50	-0,04	0,08	0,05	-0,06	0,12	0,09	-0,02
9	500	500	100	-0,02	0,02	0,03	-0,03	0,04	0,05	0,04
10	500	1000	100	-0,06	0,04**	0,02	-0,07	0,10	0,08	0,05
11	1000	500	100	-0,04	0,00	0,01	-0,04	0,04	0,05	0,00
12	1000	1000	10	-0,14	-0,45	0,66	-0,33	0,31	0,52	-0,19
13	1000	1000	100	-0,06	-0,05	0,01	-0,07	0,01	0,07	-0,01
14	250	750	50	-0,06	0,13	-0,02	-0,06	0,19	0,04	0,00
15	750	250	50	-0,03	-0,01	0,02	-0,05	0,02	0,05	-0,02
16	100	100	2	0,18	0,53	1,35	0,41	0,35	1,17	0,23
17	100	100	5	0,22	0,40**	1,47	0,00	0,18	1,25	-0,22
18	100	100	10	0,22	0,34**	1,08	0,00	0,12	0,86	-0,22
19	5000	500	100	-0,07	-0,05	-0,04	-0,08	0,02	0,03	-0,01
20	5000	5000	100	-0,11	0,11**	0,23	-0,11	0,22	0,34	0,00

* Условные № соответствуют табл. 1.

** Определение E_{pc} вызывало определенные затруднения из-за значительных колебаний потенциала при гальваностатической поляризации.

лице приведены следующие характеристики: E_{cor} — потенциал свободной коррозии; E_{pc} , E_b , E_{rp} — граничные потенциалы питтинговой коррозии; ΔE_{pc} , ΔE_b , ΔE_{rp} — показатели питтингостойкости; ΔE_{pc} — основной базис питтингостойкости, ΔE_b , ΔE_{rp} — дополнительные базисы питтингостойкости.

Действительно, в чисто сульфатном растворе сталь находится в устойчиво пассивном состоянии вплоть до потенциала перепассивации, без выявления питтинга.

Введение сульфат-ионов в хлоридсодержащие растворы приводит к повышению потенциала образования стабильных питтингов и всех базисов питтингостойкости, что указывает на их ингибирующее действие. При добавлении в хлоридно-сульфатные растворы тиосульфат-ионов как базисы питтингостойкости (см. табл. 3), так и все потенциалы питтингообразования уменьшаются с увеличением его концентрации, что наглядно иллюстрируется рис. 1 и 2.

При концентрациях тиосульфат-иона от 50 до 100 мг/дм³, независимо от соотношения в растворах хлорид- и сульфат-ионов, сталь подвергается питтинговой коррозии без наложения поляризации (ток свободной коррозии равен потенциалу репассивации стабильных питтингов) и на потенциодинамических кривых исчезает область пассивности в сравнении с растворами с концентрацией тиосульфат-иона менее 50 мг/дм³, характеризующихся пассивной областью. Кроме того, при низких концентрациях тиосульфат-ионов наблюдаются значительные колебания тока при развертке потенциала в обратном направлении (см. рис. 2), что свидетельствует о нестабильности системы, т. е. о затрудненности репассивации питтинга.

По мере увеличения концентрации хлорид-ионов (см. табл. 3, опыты 9, 11, 19) при постоянном содержании тиосульфат- и сульфат-ионов наблюдается обычная тенденция к разблагораживанию потенциала питтинговой коррозии при гальваностатической поляризации. Минимальный гальваностатический потенциал питтинговой коррозии зависит от соотношения хлорид- и сульфат-ионов: при более высоком относительном содержании хлорид-ионов (опыты 11 и 15) процесс анодного активирования стали мало затруднен и, более того (опыт 11), может протекать без анодной поляризации стали, так как потенциал свободной коррозии равен потенциалу репассивации стабильных питтингов.

При более высоком относительном содержании сульфат-ионов (опыты 10 и 14) и соотношении хлорид- и сульфат-ионов 1 : 1 (опыт 20) происходит некоторое торможение процесса питтингообразования, что связано с неустойчивостью пассивного состояния стали вследствие конкурирующих процессов с участием хлорид- и сульфат-ионов в

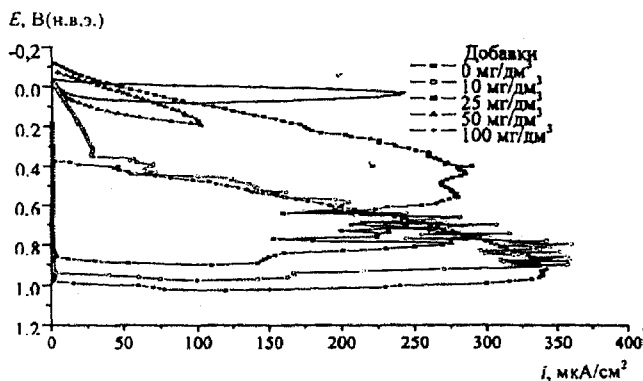
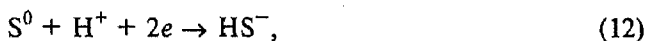
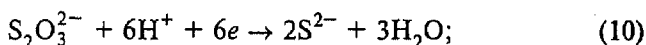
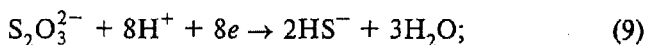
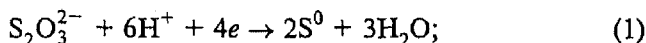


Рис. 2. Потенциодинамические кривые поляризации стали в растворах, содержащих по 500 мг/дм³ Cl⁻ и SO₄²⁻, с добавками S₂O₃²⁻

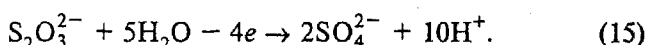
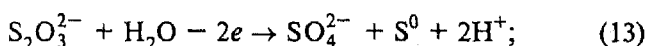
присутствии тиосульфат-иона в качестве восстановителя.

В соответствии с литературными данными [6], стимулирующее действие тиосульфат-ионов связано с протеканием следующих возможных окислительно-восстановительных реакций с образованием различных серосодержащих соединений по реакциям:

при катодной поляризации:



при анодной поляризации:



Из анализа поляризационных кривых, полученных нами на платине в растворах без и с добавкой тиосульфат-ионов, следует, что стимулирующее действие тиосульфат-ионов связано преимущественно с протеканием реакций окисления тиосульфат-ионов (13)–(15), причем с учетом того, что реакция (15) кинетически затруднена, преимущественно протекают реакции (13), (14) с образованием тетратионата и элементарной серы. Некоторое увеличение катодного тока при введении в раствор тиосульфат-ионов указывает на возможность протекания реакций восстановления тиосульфат-ионов, при этом с точки зрения тер-

модинамической и кинетической возможности предпочтение должно быть отдано реакции (1) с образованием серы. При этом сера, образуясь в результате протекания окислительно-восстановительных реакций, адсорбируясь на отдельных участках, приводит к каталитическому растворению металла в питтинге (см. реакции (5)–(8)).

Для оценки вероятности зарождения питтинга в конденсатах пропаривания была построена система корреляционных зависимостей показателей питтингостойкости стали от состава раствора; полученные химическим и электрохимическим методами.

Из рассмотрения полученных экспериментальных данных становится очевидным, что ПФ одновременно зависит от концентраций ионов и их отношений (от x и z), т. е. зависимости вида $\text{ПФ} = f(x_1, x_2, x_3)$ и $\text{ПФ} = f(z_1, z_2, z_3)$ не могут быть использованы для построения корреляционных (функциональных) зависимостей показателей питтингостойкости стали от состава агрессивного раствора. Наиболее правильным является представление искомых зависимостей в виде:

$$\text{ПФ} = f(x_1, x_2, x_3, z_1, z_2, z_3). \quad (16)$$

Аппроксимация экспериментальных результатов математическими зависимостями проведена с помощью векторно-матричной лаборатории MATLAB 6.5, при этом для математической обработки зависимости (16) были опробованы большинство типовых методов программы MATLAB 6.5.

При окончательной математической обработке результатов в качестве основных методов выбраны следующие:

- метод наименьших квадратов и сопряженных градиентов (оператор LSQR);
- метод сингулярного разложения матрицы исходных данных (оператор SVD).

Выбор этих методов связан в первую очередь с возможностью их использования для обработки прямоугольных матриц исходных данных (неквадратных), поскольку все остальные методы требуют для реализации расчетов только квадратные матрицы. Это не всегда удобно в практических приложениях, так как необходимо иметь количество экспериментальных измерений ПФ строго равным суммарному количеству входных факторов, степенных составляющих и их комбинаций (см. табл. 1).

В результате сопоставительных расчетов установлено, что наиболее эффективным для реализации аппроксимации является оператор SVD. Этот оператор построен таким образом, что после сингулярного разложения исходной матрицы обеспечивается ее возврат в исходное состояние с оптимизированной сингулярностью (т. е. с максимальной обусловленностью), что существенно снижает расчетные ошибки, так как обеспечивает наилучшую сходимость экспериментальных и расчетных результатов.

В табл. 4 представлен массив данных, использованных для построения корреляционной зависимости вида (16). В массив данных были включены данные опытов из табл. 1, в которых концентрации всех анионов (Cl^- , SO_4^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) отличны от нуля.

Нами рассмотрены два варианта общей функциональной зависимости (16): полиномиальные третьей и четвертой степени.

Полиномиальная четвертой степени имеет вид:

$$Y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4z_1 + b_5z_2 + b_6z_3 + b_7x_1^2 + b_8x_2^2 + b_9x_3^2 + b_{10}z_1^2 + b_{11}z_2^2 + b_{12}z_3^2 + b_{13}x_1^3 + b_{14}x_2^3 + b_{15}x_3^3 + b_{16}z_1^3 + b_{17}z_2^3 + b_{18}z_3^3 + b_{19}x_1^4 + b_{20}x_2^4 + b_{21}x_3^4 + b_{22}z_1^4 + b_{23}z_2^4 + b_{24}z_3^4, \quad (17)$$

4. Массив экспериментальных данных табл. 1 для построения корреляционной зависимости величины ПФ от концентраций и соотношений агрессивных ионов в модельных растворах $\text{pH} \sim 4,5$. Концентрации (г-ион/дм^3) $\cdot 10^3$

ПФ		x_1	x_2	x_3	z_1	z_2	z_3
экспериментальный	расчетный (по уравнению (17))						
0	12,01	28	10,4	0,125	2,692	224	83,2
1	2,0	3	4	5	6	7	8
6,8	6,8	140	5,2	0,625	26,92	224	8,32
26,7	38,7	140	5,2	1,250	2,692	112	41,6
29,6	29,6	7	2,6	0,310	2,692	22,5	8,387
32,4	32,4	28	5,2	0,625	5,385	44,8	8,32
47,6	35,6	14	52	0,125	2,692	112	41,6
51,7*	51,7	14	10,4	0,625	1,346	22,4	16,64
61,0	61,0	2,8	1,04	0,125	2,692	22,4	8,32
61,4	61,4	14	5,2	0,310	2,692	45,2	16,77
66,1	66,1	7	2,6	0,0625	2,692	112	41,6
71,0	50,0	140	52	0,625	2,692	224	83,2
80,8	68,8	28	10,4	1,250	2,692	22,4	8,32
84,6*	84,6	7	7,8	0,625	0,897	11,2	12,48
100,2*	100,2	14	5,2	0,500	2,692	28	10,4
100,6	112,6	14	5,2	0,625	2,692	22,4	8,32
129,8	129,8	2,8	1,04	0,0625	2,692	44,8	16,64
141,5	141,5	14	10,4	1,250	1,346	11,2	8,32
146,7	146,7	140	5,2	1,250	26,92	112	4,16
158,4	158,4	21	2,6	1,250	8,077	16,8	2,08
213,45	213,45	7	7,8	0,125	0,897	56	62,4
242,1*	242,1	21	2,6	0,625	8,077	33,6	4,16
337,7	337,7	14	5,2	1,25	2,692	11,2	4,16
663,0	663,0	28	5,2	1,25	5,385	22,4	4,16

* Экспериментальные данные получены после проведения расчетов.

Примечания. $x_1 = [\text{Cl}^-]$, $x_2 = [\text{SO}_4^{2-}]$, $x_3 = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$; $z_1 = x_1/x_2$, $z_2 = x_1/x_3$, $z_3 = x_2/x_3$.

здесь $Y = \text{ПФ}$, $x_1 = [\text{Cl}^-]$, $x_2 = [\text{SO}_4^{2-}]$, $x_3 = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$; $z_1 = x_1/x_2$, $z_2 = x_1/x_3$, $z_3 = x_2/x_3$ — концентрации в г-ион/дм³; $b_1, \dots, b_{24}$ — коэффициенты полиномов.

Результаты расчетов ПФ (в сопоставлении с экспериментальными данными) по уравнению (17) приведены в табл. 4. Из ее анализа следует, что расчетные значения ПФ по полиномиальной зависимости 4-й степени близки к экспериментальным. Разница составляет не более $\pm 2\%$ (отн.), что находится в пределах экспериментальной ошибки в определении ПФ. Расчетные значения ПФ, полученные по полиномиальной зависимости 3-й степени, отличаются от экспериментальных с большей погрешностью.

В результате анализа электрохимических показателей питтингостойкости sensibilizированной стали 12Х18Н10Т в растворах, содержащих хлорид-, сульфат- и тиосульфат-ионы, можно считать твердо установленным, что базисы питтингостойкости (ΔE_{pc} , ΔE_p , ΔE_b), также как ПФ, зависят от концентраций агрессивных анионов и их соотношений в растворе.

Для описания зависимостей основного (ΔE_{pc}) и дополнительных (ΔE_p и ΔE_b) базисов питтингостойкости sensibilizированной стали 12Х18Н10Т от состава раствора электролита использована полиномиальная зависимость 3-й степени (вида (17)), где $Y = \Delta E_{pc}$ (или ΔE_p , или ΔE_b).

Метод расчета и поиска коэффициентов тот же, что и для характеристик питтингообразования, полученных химическим методом. Расчетная матрица выбрана из табл. 3 при содержании в растворе всех трех агрессивных анионов.

О высокой адекватности выбранной модели и обусловленности матрицы экспериментальных данных свидетельствует точность расчетов: $\Delta(\text{эксп.}-\text{расч.})$ составляет от $1 \cdot 10^{-11}$ до $7 \cdot 10^{-15}$ В, что существенно превышает достигнутую точность расчетов ПФ (даже по полиному 4-й степени), определенных по химическому методу.

В результате анализа корреляционных зависимостей химических и электрохимических показателей питтингостойкости sensibilizированных аустенитных сталей (на примере стали 12Х18Н10Т) от состава растворов электролитов может быть сделан вывод о целесообразности проведения операций пропаривания оборудования установок до содержания в дренажных водах: тиосульфат-ионов — не более 5 мг/дм³; хлорид- и сульфат-ионов — не более 100...150 мг/дм³, при этом допустимо превышение концентрации сульфат-ионов по отношению к хлорид-ионам до 2-кратного и недопустимо обратное соотношение.

При достижении рекомендуемых величин вероятность зарождения питтингов на этапе пропаривания и их дальнейшего развития на аустенитных

сталях, особенно на sensibilizированных участках (сварные швы), в период ремонта и при последующей эксплуатации установок в рабочем режиме существенно снижается.

Предложенная методология оценки ПФ имеет определенные ограничения. На основании полиномов типа (17) с наибольшей достоверностью может быть оценена вероятность появления питтингов в концентрационных пределах: Cl^- и SO_4^{2-} от 100 до 1000 мг/дм³; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ от 5 до 100 мг/дм³, расширение которых в сторону значительного увеличения или уменьшения резко снижает точность прогнозирования, особенно при x и z , выходящих за границы матрицы, использованной при определении коэффициентов $b_1 \dots b_{24}$, при этом по корреляционной зависимости можно оценивать только возможность появления питтинга (в основном, знак и порядок величин), иначе говоря, вероятность образования питтинга.

Выводы

1. На основании результатов химических и электрохимических исследований склонности аустенитных сталей к питтинговой коррозии (на примере стали 12Х18Н10Т) в растворах электролитов, моделирующих состав конденсатов аппаратов установок переработки нефти, установлено, что основные факторы питтингообразования (питтинговый фактор, гальваностатический и потенциодинамические базисы питтингостойкости) зависят от концентраций агрессивных анионов и их соотношений в растворах.

2. Показано, что стимулирующее действие тиосульфат-ионов на питтинговую коррозию стали, согласно кривым поляризации, снятым на платине в хлоридно-сульфатных растворах, содержащих тиосульфат-ионы, связано с преимущественным протеканием реакций анодного окисления с участием тиосульфат-ионов и воды.

3. Для прогнозирования вероятности зарождения питтинга в конденсатах пропаривания оборудования установок НПЗ перед ремонтом предложена корреляционная зависимость показателей питтингостойкости аустенитной стали в sensibilizированном состоянии от состава раствора электролита.

4. Показано, что операцию пропаривания оборудования необходимо проводить до следующих концентраций агрессивных компонентов в дренажных водах: тиосульфат-ионов — не более 5 мг/дм³; хлорид- и сульфат-ионов — не более 100...150 мг/дм³; при этом допустимо превышение концентрации сульфат-ионов по отношению к хлорид-ионам до 2-кратного и недопустимо обратное соотношение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алпыбеева А. И., Бурлов В. В., Кузинова Т. М. и др. Питтинговая коррозия сталей в условиях первичной переработки нефти // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 3. С. 6—10.
2. Алпыбеева А. И., Бурлов В. В., Кузинова Т. М. и др. Об ингибиторной защите оборудования установок переработки нефти при их пропаривании // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 1. С. 16—19.
3. ГОСТ 9.912—89 (СТ СЭВ 6446—88). Стали и сплавы коррозионно-стойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии. М.: Изд-во стандартов, 1989. 17 с.
4. Улиг Г. Г., Ревн Р. У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную технику: Пер. с англ. Л.: Химия, 1989. 455 с.
5. Garner A. Thiosulphate Pitting of Austenitic Stainless Steels // Corrosion Australasia. 1988. V. 13. N 1. P. 16—18.
6. Жданов С. И. Электрохимия серы и ее неорганических соединений // Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1980. Т. 17. С. 230—281.

ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ

УДК 620.193.01: 620.197.3

Об ингибировании реакции активного растворения железа ионами галоидов*

В. П. Разыграев, М. В. Лебедева

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва

E-mail: razygraev@ipc.rssi.ru

Статья поступила в редакцию 13.01.2009.

Для выявления роли компонентов в суммарном процессе растворения сплава предложено использовать введение добавок, избирательно стимулирующих или ингибирующих процесс активного растворения одного из компонентов. На основании анализа стационарных идеальных анодных кривых проведено сравнение ингибирующих свойств эквивалентных концентраций галогидных ионов, введенных в серно-кислые среды. Предположено, что активное растворение железа лимитируется количеством ионов OH^- , образующихся на поверхности при результате диссоциативной адсорбции воды. Ингибирующий эффект галогидных ионов связан с высокой степенью заполнения ими поверхности и достигает четырех порядков для йодид-ионов.

Ключевые слова: железо, серная кислота, ингибиторы, галоиды, адсорбция, степень заполнения, активные центры.

Ресурс работы технологического оборудования определяется двумя основными факторами: температурно-концентрационными параметрами агрессивных сред и составом использованного конструкционного материала. В подавляющем большинстве случаев рационально использовать нержавеющие стали при условии поддержания их потенциала в пассивном состоянии. Как правило, реализация процессов пассивации возможна лишь при определенном содержании в материале хрома — компонента с высокими пассивационными характеристиками, т. е. высоким сродством к кислороду. Такой формальный подход к валовому содержанию легирующих компонентов не отражает истинного состава и свойств поверх-

ностного слоя металла, непосредственно контактирующего с агрессивной средой. При пассивации состав внешнего слоя формируется в два этапа, так как этот процесс, начавшись в области активного растворения, лишь затем перемещается к положительным значениям потенциала.

В бинарных сплавах Fe—Cr (Ni—Cr) скорость растворения основного компонента железа (никеля) снижается, что связывается с изменением механизма растворения под влиянием введенного в сплав хрома. Обогащение поверхности хромом в области активного растворения сплава обнаруживается как при исследовании состава поверхностного слоя [1—3], так и при сопоставлении атомных концентраций перешедших в раствор компонентов [3]. При этом допускается, что при обогащении поверхности хромом этот элемент встраивается в защитный слой, определяющий в конечном итоге свойства сплава [4]. Из сопоставления этих результатов с общими закономерностями влияния хрома на склонность к пассивации бинарных сплавов делается вывод об облегчении пассивируемости сплава по мере формирования стационарных соотношений компонентов в поверхностном слое [4].

Несомненно, что в результате обогащения поверхностного слоя сплава хромом усиливается эффект уменьшения суммарной скорости растворения, но о ведущей роли хрома можно определенно говорить только при развитии пассивационных процессов. Для экспериментального обоснования роли основных компонентов сплава в процессах активного растворения и пассивации анализировались зависимости скоростей активного раство-

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы ОХНМ РАН.