

УДК 669: 620.193/197

DOI 10.17073/0021-3438-2015-2-69-72

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЫБРОСОВ АЛЮМИНИЕВЫХ ЗАВОДОВ БАЙКАЛЬСКОГО РЕГИОНА НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ОБОРУДОВАНИЯ И СООРУЖЕНИЙ

© 2015 г. А.Н. Баранов, Н.И. Янченко, Е.А. Гусева

Национальный исследовательский Иркутский государственный
технический университет (ИрГТУ)*Статья поступила в редакцию 19.07.13 г., доработана 14.11.13 г., подписана в печать 18.11.13 г.*

Электролитическое производство алюминия из криолитоглиноземных расплавов сопровождается значительными выбросами фтористых соединений, которые способствуют появлению атмосферной коррозии металлических поверхностей промышленных объектов. Для оценки влияния выбросов на коррозионную устойчивость стали и цинка определена скорость коррозии в атмосферных выпадениях (вода, полученная при таянии проб свежеснежного покрова (аналог дождя) или лежалого снежного покрова, а также атмосферный воздух, загрязненный техногенными выбросами), отобранных на различных расстояниях от Братского и Иркутского алюминиевых заводов. Установлено, что скорость коррозии уменьшается с удалением от промышленных площадок, и у оцинкованного железа она в 2–3 раза ниже, чем у стали Ст3 в тех же условиях.

Ключевые слова: атмосферная коррозия, снег, скорость коррозии, сталь, цинк.

Electrolytic production of aluminum from cryolite–alumina melts is accompanied by considerable emissions of fluorine compounds, which promote the appearance of the atmospheric corrosion of metal surfaces of industrial objects. To determine the influence of emissions on the corrosion stability of steel and zinc, the corrosion rate is determined in atmospheric falls (water obtained during melting the samples of freshly fallen snow (the analog of rain) or old snow cover, as well as atmospheric air contaminated by anthropogenic emissions) sampled at different distances from the Bratsk and Irkutsk aluminum plants. It is established that the corrosion rate decreases with distancing from industrial areas, and it is lower for zinc-coated iron than for steel St3 by a factor of 2–3 under the same conditions.

Keywords: atmospheric corrosion, snow, corrosion rate, steel, zinc.

Введение

В Байкальском регионе расположены крупнейшие в мире алюминиевые заводы. Процесс получения алюминия электролитическим способом сопровождается образованием различных твердых и газообразных отходов. В атмосфере зоны влияния выбросов алюминиевых заводов ОАО «ИрАЗ—СУАЛ» (гг. Шелехов и Братск) присутствуют газообразные и твердые фториды, диоксид серы, которые с осадками дождя и снега попадают на металлические поверхности техногенных объектов, способствуя появлению коррозии. Это ведет к разрушению поверхности металла, потере

функциональных свойств, а также загрязнению окружающей среды продуктами коррозионных процессов.

Капли влаги с растворенными компонентами воздуха, попадая на металлические поверхности сооружений, образуют растворы электролитов, в которых протекает электрохимическая коррозия. Так, наиболее распространенной причиной коррозии автомашин и подземных коммуникаций является применение технических солей (хлоридов натрия и калия), которые используются для устранения льда и снега на дорогах в зимний период. Эффективным

Баранов А.Н. — докт. техн. наук, профессор кафедры металлургии цветных металлов ИрГТУ. (664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83). Тел.: (3952) 40-52-65. E-mail: baranov@istu.edu.

Янченко Н.И. — докт. техн. наук, вед. науч. сотр. НИЧ ИрГТУ. Тел.: (3952) 40-52-65. E-mail: fduecn@bk.ru.

Гусева Е.А. — канд. техн. наук, доцент кафедры машиностроительных технологий и материалов ИрГТУ. Тел.: (3952) 40-51-47. E-mail: el.guseva@rambler.ru.

способом борьбы с атмосферной коррозией в загрязненных промышленных районах является нанесение на поверхность металлических изделий, деталей приборов, машин и конструкций различных по природе защитных покрытий, например цинкование [1].

Существует классификация атмосферы [2] по степени загрязнения коррозионно-активными веществами, такими как диоксид серы и хлориды. Последние в Байкальском регионе присутствуют в незначительных количествах, поэтому мы рассматриваем влияние фторидов, которые поступают в атмосферу в составе выбросов алюминиевых заводов. Газообразные фториды, взаимодействуя с атмосферной влагой, могут образовывать плавиковую кислоту. При ее контакте со сталью выделяется водород, который, имея маленький атомный радиус, способен образовывать с металлами твердые растворы внедрения. Также он может находиться в молекулярной форме в объеме пустот металла, а в адсорбированном виде — на его поверхности, что приводит к изменению структуры металла (разрыхлению границ зерен, появлению флокенов и т.д.). Перечисленные дефекты неблагоприятно сказываются на его механических свойствах: наиболее характерным является снижение пластичности, которое часто называют охрупчиванием. Водородная коррозия вызывает расслоение и «пузырение» малоуглеродистой стали и склонность к хрупкому разрушению высокоуглеродистой [3].

Известна работа [4] по созданию модели процесса атмосферной коррозии, описывающей влияние атмосферных примесей (в основном диоксида серы) на скорость коррозии. Такие модели позволяют оценить влияние основных антропогенных и природных коррозионно-активных веществ на коррозионную стойкость техногенных объектов. Основой для их создания являются результаты атмосферных испытаний и лабораторных исследований, а также данные о составе атмосферы.

Целью настоящей работы являлось определение влияния выбросов алюминиевых заводов на скорость атмосферной коррозии стальных (Ст3) и оцинкованных изделий в различных условиях.

Экспериментальная часть

Методы исследования

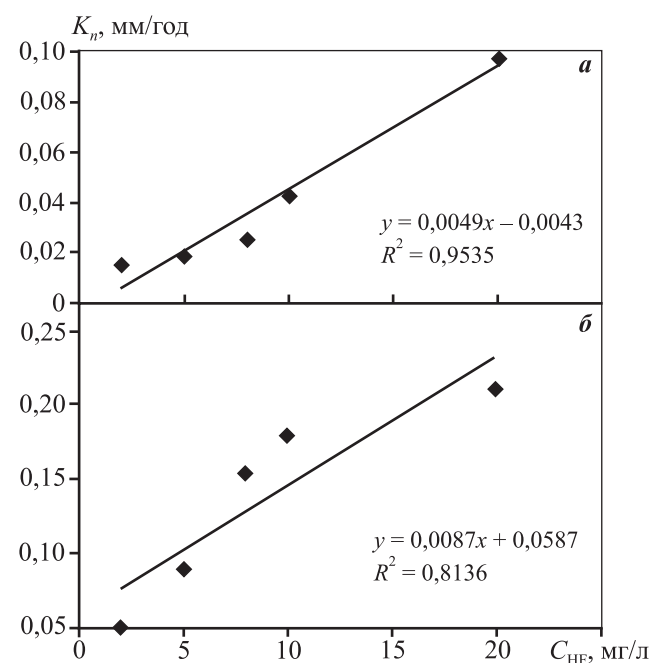
Лабораторные испытания осуществлялись как в модельных растворах, так и в растворах, полученных при таянии проб свежевыпавшего и лежалого снега. Также были проведены натурные эксперименты в

летний период. Для определения скорости коррозии был применен наиболее простой и распространенный метод — гравиметрический, который сводится к взвешиванию металлических образцов до и после коррозионных испытаний и вычислению коррозионных потерь по разности массы. Скорость коррозии представлена массовым (K_m , г/(м²·год) и глубинным (K_n , мм/год) показателями. При этом использован электрохимический метод исследования, позволяющий получить значения скорости коррозии на основании снятия вольт-амперных кривых на потенциостате ПИ-50-Pro [5, 6].

Испытания в модельных растворах

Определение скорости коррозии стальных образцов марки Ст3 в модельных водных растворах, содержащих HF в количестве 2,5, 8, 10 и 20 мг/л в дистиллированной воде, было выполнено гравиметрическим способом. Установлена линейная зависимость K_n (C_{HF}), которая представлена на рис. а. Величина глубинного показателя K_n менялась от 0,015 до 0,098 мм/год.

Результаты электрохимических исследований коррозии стали Ст3 в модельных растворах HF тех же концентраций показали, что с увеличением C_{HF} растет коррозионный ток и, соответственно, скорость коррозии (см. рис. б). Глубинный показатель



Зависимость скорости коррозии стали Ст3 от концентрации HF в модельных растворах, измеренной гравиметрическим (а) и электрохимическим (б) способами

K_n варьировался от 0,05 до 0,20 мм/год. Полученные данные превышают гравиметрические результаты практически в 2 раза. Это объясняется тем, что в последнем случае испытания идут длительное время (24 ч) и, возможно, происходит пассивация стали. При использовании электрохимического метода измерение скорости коррозии осуществляется в текучий момент и пассивации не происходит.

Испытания в растворах, образовавшихся при таянии проб свежеснеговывпавшего снега

Были отобраны пробы свежеснеговывпавшего снега (аналог дождя) в марте 2011г. в гг. Шелехов и Иркутск в зоне влияния выбросов ИркаЗ в соответствии с общепринятыми методиками Росгидромета [7] с учетом характера переноса воздушных масс. В растворах, полученных при таянии свежеснеговывпавшего снега (не фильтрованных), проведено определение величины рН и концентрации ионов фтора в зависимости от расстояния до алюминиевого завода (L). Оценка скорости коррозии образцов Ст3 в этих растворах осуществлялась гравиметрическим методом.

Анализ табл. 1 показывает, что скорость коррозии стали (как K_n , так и K_m) уменьшается с понижением содержания F^- и увеличением расстояния $L_{ИркаЗ}$. Сравнивая показатели коррозии стали Ст3 в растворах, полученных при таянии проб свежеснеговывпавшего снега (см. табл. 1), с данными для модельных растворов плавиковой кислоты (см. рис. а), следует отметить, что при содержании фтора в пробе 0,1мг/л величина K_n составляет 0,057 мм/год, что в модельных растворах соответствует концентрации $F^- = 10$ мг/л. Можно предположить, что на скорость коррозии в растворах свежеснеговывпавшего снега влияют не только соединения фтора, но и другие компоненты (сульфаты, карбонаты и т.д.).

Испытания в растворах, полученных при таянии проб снежного покрова

Был выполнен отбор проб [7] снежного покрова (лежалого снега) в зоне влияния выбросов ИркаЗ в январе—марте 2011 г. Химический анализ проб снеговой воды произведен в аккредитованной лаборатории Института геохимии им. А.К. Виноградова (г. Иркутск). Результаты изучения коррозии образцов Ст3 и оцинкованного железа в снеговой воде приведены в табл. 2. Видно, что значения K_n и K_m снижаются с уменьшением содержания ионов фтора в снеговой воде и по мере удаления от источника выбросов [8, 9].

Таблица 1
Характеристики растворов, полученных при таянии проб свежеснеговывпавшего снега, и показатели скорости коррозии стали Ст3

$L_{ИркаЗ}$, км	F^- , мг/л	рН	K_n , мм/год	K_m , г/(м ² ·год)
1	0,67	6,4	0,065	499
12	0,12	6,0	0,057	438
14	0,10	5,4	0,052	400
21	0,06	5,1	0,039	300

Таблица 2
Характеристики снеговой воды и показатели скорости коррозии образцов Ст3 и оцинкованного железа (ИркаЗ, г. Шелехов)

$L_{ИркаЗ}$, км	F^- , мг/л	K_n , мм/год	K_m , г/(м ² ·год)
Сталь Ст3			
1	31,3	0,095	730
3	7,0	0,055	422
6	6,0	0,045	346
10	4,0	0,029	223
14	0,39	0,024	184
Оцинкованное железо			
1	31,3	0,036	277
5	6,5	0,027	207
25	0,2	0,015	115

Таблица 3
Показатели скорости коррозии стали Ст3 в снеговой воде (БрАЗ, г. Братск)

$L_{БрАЗ}$, км	F^- , мг/л	K_n , мм/год	K_m , г/(м ² ·год)
2	14,5	0,103	792
14	2,83	0,089	684
15	2,50	0,080	615
200	0,051	0,058	446

Аналогичные исследования были проведены в 2009 г. на образцах Ст3, подверженных коррозии в снеговой воде, в зоне влияния Братского алюминиевого завода (табл. 3).

Как и в предыдущих экспериментах (ИркаЗ, табл. 2), скорость коррозии стали Ст3 в снеговой воде уменьшается по мере удаления от источника выбросов (БрАЗ, табл. 3). В зоне влияния Братского алюминиевого завода она в 3 раза выше по сравнению с ИркаЗ, что объясняется большей в 3 раза производительностью БрАЗ. Соответственно, и объемы

выбросов у него больше, что значительно повышает коррозионную активность среды.

Скорость коррозии оцинкованного железа в снеговой воде была определена гравиметрическим методом. Из экспериментальных данных, приведенных в табл. 2, видно, что показатели K_m и K_n уменьшаются с удалением от ИркаЗ. Сравнивая их значения для образцов Ст3 и оцинкованного железа в снеговой воде, видно, что в последнем случае наблюдается уменьшение скорости коррозии в 2–3 раза.

Натурные испытания

Исследования проведены в июле–августе 2011 г. в условиях реальной атмосферы в зоне влияния выбросов промышленной площадки в г. Шелехов. Образцы Ст3 размещались на опорах линии электропередач на различном расстоянии от ИркаЗ. При этом соблюдалось условие, чтобы вся испытываемая поверхность подвергалась воздействию атмосферного воздуха. Время испытаний составляло 35–45 дней (табл. 4).

Проведенные эксперименты подтвердили тот факт, что скорость атмосферной коррозии стали уменьшается с увеличением расстояния от источника выбросов.

Расчеты, полученные с использованием модели, которая учитывает атмосферную влажность и среднегодовую температуру, и приведенные в [4], показали, что скорость коррозии углеродистой стали в Байкальском регионе составляет около 100 г/(м²·год), а для цинка она оценивается величиной 7 г/(м²·год). Однако эти данные не учитывают техногенного загрязнения атмосферы. Экспериментальные результаты, полученные нами (см. табл. 2 и 4), учитывают влияние выбросов алюминиевых заводов и других техногенных источников, поэтому они выше при-

веденных автором [4]. Скорость коррозии контрольного образца Ст3, который был изолирован от воздействия техногенной атмосферы, сравнима с определенными в работе [4].

Заключение

В ходе проведенного исследования показано, что скорость коррозии образцов Ст3 тем выше, чем больше концентрация ионов фтора в пробах, полученных при таянии свежеснежного и лежалого снега. По результатам как лабораторных, так и натурных коррозионных испытаний стали и оцинкованного железа установлено, что скорость коррозии обоих образцов зависит от расстояния до источников выбросов, уменьшаясь по мере удаления от промышленных площадок. Применение цинковых покрытий на металлоконструкциях позволяет эффективно снизить ее значения в зоне влияния выбросов алюминиевых заводов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проекта 127 государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации.

Литература

1. Анастасиев П.И., Коляда А.В., Прохтор Е.Г. Защита линий электропередачи от коррозии и загрязненности атмосферы. М.: Энергоатомиздат, 1983.
2. РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы: М.: Госкомгидромет, 1991.
3. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. М.: Металлургия, 1985.
4. Игонин Т.Н. Атмосферная коррозия углеродистой стали и цинка: Моделирование и картографирование территории Российской Федерации: Автореф. ... дис. канд. техн. наук. М.: ИФХЭ РАН, 2012.
5. ГОСТ 9 905-2007. Единая система от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. М.: Стандартинформ, 2007.
6. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия: Учеб. пос. для вузов. М.: Химия, 2006.
7. Василенко В.Н. Мониторинг загрязнения снежного покрова. Л.: Гидрометеиздат, 1985.
8. Баранов А.Н., Янченко Н.И., Гусева Е.А. и др. // Вест. ИрГТУ. 2011. № 12. С. 184–186.
9. Янченко Н.И., Баранов А.Н. Управление экологической безопасностью производства алюминия на основе распределения компонентов выбросов в атмосферных выпадениях. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2012.

Таблица 4

Показатели скорости стали Ст3 в атмосферном воздухе (натурные испытания)

$L_{\text{ИркаЗ}}$, км	K_n , мм/год	K_m , г/(м ² ·год)
Контр. обр.*	0,0134	105
3	0,1024	787
7	0,0513	394
9	0,0432	366
14	0,0477	332
60	0,0393	302

*Контрольный образец был изолирован от загрязненного атмосферного воздуха.