

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Készítette

és

a Szegedi Tudományegyetem Természettudományi Karához
benyújtotta

Szabó Károly

Nyirbogdány 1959.



Diss.

B 543



KÉNVEGYÜLETEK KORROZIÓJA

A KŐOLAJIPARBAN

B E V E Z E T É S.

Magyarországon nagymennyiségű, viszonylag magas kén tartalmú kőolaj kerül feldolgozásra. A kén kellemetlenné, káros hatása változatos módon és erősséggel jelentkezik mind feldolgozás, mind tárolás, mind a kőolajtermékek felhasználása közben.

A kénvegyületek káros hatása közül ezen munka csak bizonyos korrozív hatásokkal kíván foglalkozni, amelyek a kőolajfeldolgozó iparban rendkívül intenzíven lépnek fel, je lentős károkat okoznak a berendezéseken és csökkentik az üzembiztonságot. Kivánatos tehát minél többet tudni a kénvegyületekről, hogy az eredményes korrozív védelmet megfelelő mértékig fokozni tudjuk.

A korrozív védelem még nem teljesen megoldott problémája a kőolajiparnak. Még kevés az olyan, idevonatkozó kísérleti anyag, melynek alapján a védelmet egyértelműen meg lehetne oldani, részben a szerkezeti anyagok helyes megválasztásával, de elsősorban a hatóanyagok agresszivitásának kémiai, vagy fizikai úton való csökkentésével. Sok kísérleti anyagra és szisztematikusan feldolgozott ipari megfigyelésekre van szükség a probléma megoldásához.

Nehezíti a kérdés egységes tárgyalását az a körülmény, hogy a nyersolajokban fajtánként igen változó a kénvegyületek mennyisége, kötéstípusa és koncentrációja. Ugyiszlván minden nyersolaj bizonyos fókig eltér ilyen vonatkozásokban egymástól, így a védekezés módja sem forrhatott ki egységes módon.

Ezek alapján célszerű tehát külön-külön is ismer-ni az egyes nyersolajfajtákat, főképen azokat, amelyek-ből nagy földalatti készleteink vannak, ill. nagy mennyiségben kerülnek feldolgozásra. Magyarországon igen je-lentős mennyiségű szervet nyersolajat dolgozunk fel, mely nemcsak most, hanem távlati értelemben is fontos nyersanyagunk lesz. Ez a kőolaj is magas kén tartalmu, e-zért a kénvegyületek korrozív tulajdonságainak tanulmányozásánál erre a nyersolajra lesznek különös tekintettel.

A KORROZÍÓ LEGFONTOSABB MEGJELENÉSI FORMÁI.

A támadási viszonyoktól függően a korrozio a szerkezeti anyag felületének igen sokféle elváltozását eredményezheti. Egyenletes megtámadás esetében a közeg a fémet a felülettel párhuzamosan fogyasztja el.

A korrozióknak ez az alakja viszonylag veszélytelen, mint-hogy a darab csak akkor válik használhatatlanná, ha a keresztmetszet már nagyobb mértékben csökkent; a korrozio sebessége és ezzel a darab élettartama is előzetesen kiszámítható. A készülékek, vagy edények megfelelő falvastagságának megválasztásával ezek élettartamát az esetenként adott használati feltételekhez szabhatjuk meg.

Sokkal kellemetlenebb a helyi /lyukadást okozó/ korrozio különböző válfajai, mert a támadás itt a felületnek egy szűken körülhatárolt helyére korlátozódik. Innen a lefogyasztási folyamat általában tölcser-alakban, mélyen behatol az anyagba, úgy, hogy lemezek, csövek, vagy hasonló testek viszonylag rövid idő alatt a pontalaku támadás következtében kilyukadnak és használhatatlanná válnak. Az ilyen helyeken a korrozio termékei gyakran nagymértékben felhalmozódnak. Ez a jelenség a támadás előrehaladását meggyorsítja, ezáltal pedig a korroziós helyek tovább tágulnak.

Alattomos a támadás ezzel szemben, ha a lyukadást okozó marás a szerkezeti anyag szemcsehatáraitra korlátozódik. Ebben az esetben kristályok közötti /interkrisztallin/ korrozióról beszélünk. Minthogy azn ilyen támadás a felületnek csak igen kis helyére terjed ki, nem keletkezik annyi korroziós termék és ennél fogva a kristályok közötti korrozio a felületen alig válik észrevehetővé. Azenban a támadás a szemcsehatárok mentén a szerkezeti anyag belsejébe is behatol. Ilyen módon az anyagszerkezet meglazításához és ezzel a szerkezeti anyag mechanikai tulajdonságainak gyors leromlásához, elsősorban a szilárdság és nyulás csökkenéséhez vezet. A kristályok közötti korrozio meg is gyorsulhat azáltal, hogy a test mechanikai feszültség alatt van.

Ilyen esetben kristályok közötti feszültségi korrózióról beszélünk. Bizonyos mechanikai igénybevételek esetében a korrózió kristályon belül, vagy kristályon túl/intrakristallin, vagy transzkristallin módon/ is haladhat. A támadás itt nem a szemcsehatárokon következik be, hanem a felület hibás helyeitől az anyagba befelé terjed a szemcsehatároktól függetlenül, mégpedig ott, ahol a mechanikai igénybevételek az anyag keresztmetszetének csökkenése következtében a legnagyobbak.

A kristályok közötti korrózió különleges válfaja a réteg-korrózió. Ebben az esetben rendszerint hengerelés, vagy húzás következtében erősen nyújtott szemcsék határainak megtámadásáról van szó. Ezáltal a kristályok közötti korrózió a felülettel párhuzamossá irányítódik úgy, hogy a korróziót szenvedett szerkezeti anyag rétegesen /levelesen/ hámlóvá válik.

Megfordítva az is lehetséges, hogy nem a szemcsehatárok, hanem a kristallitok szenvednek támadást. A támadás ilyen fajtájának az a hatása, hogy a kitágult szemcsehatárok megmaradnak és a kristallitok a korrózió következtében kioldódnak.

A K O R R O Z I Ó O K A .

A korrózió okára vonatkozó első támpontot az nyújtja, hogy a leggyakoribb hasznosfémek, -mint például vas, horgany, alumínium- a természetben csak ércek alakjában fordulnak elő és, hogy ezek a fémek csak nagy energiafelhasználással nyerhetők érceikből. Ebből az következik, hogy a legfontosabb hasznosfémekkel alkalmazási formáikban instabil állapotban találkozunk. Szabad energiával bírnak és törekvést mutatnak arra, hogy környezetükkel energiában szegényebb vagy gyületekbe lépjenek. Ezek szerint a korrózió természetes folyamat, mely szándékunkon kívül és sokszor ellenőrizhetetlen módon megy végbe.

Ha ez az energialeadás gátlások nélkül következhetnék be, akkor aránylag rövid időtartamok alatt minden fém elpusztulna.

Majdnem minden korrozíós folyamat heterogén reakcióból áll, amely a szilárd szerkezeti anyag és az azt körülvevő közeg - rendszerint valamely folyadék, vagy gáz - között játszódik le. Ebből a tényből következik, hogy a támadó anyag töménységének a jelentősége a reakció lefolyása számára csökken, mert hiszen a reakcióban csak azok az anyagmennyiségek vehetnek részt, amelyek a fémnel közvetlenül érintkeznek. Ezek szerint a hatásos fémfelület nagysága mérvadó a reakció sebességére. Minden korrozíós folyamat tehát helyhez kötött /topokémiai/ reakció, amelynél a támadó közegnek nem a töménysége mérvadó, hanem a fémfelületre jutó mennyisége.

A fémekből adszorbeáló erők is kiindulnak, amelyek adszorpció révén valamely előnyben részesített anyagok feloldulását, vagy deszorpció révén bizonyos anyagok mennyiségének csökkenését okozhatják. Ilyen módon határréteg keletkezik, amelyen a támadó anyagnak adott esetben előzőleg diffúzió révén keresztül kell hatólnia, feltéve, hogy a támadó anyag nincs kezdetből fogva a határrétegben adszorbeált állapotban.

A fémek és a támadó anyag között kémiai, vagy elektrokémiai reakciók játszódhatnak le. A reakció mindkét fajtája esetében elektronok leadásáról, illetve felvételéről van szó.

A kémiai reakciókra az jellemző, hogy azokban az elektromos folyamatok egy kb. $4 \text{ \AA} / 4 \times 10^{-8} \text{ cm} /$ nagyságú tartományban játszódhatnak le. Az elektrokémiai folyamatok esetében viszont az elektroncsere helyileg különálló pontokon, $4 \text{ \AA}$ méretnél nagyobb távolságban megy végbe. Eközben az elektromos töltések mozgása a fémben általában elektronokkal és az elektrolitban ionokkal megy végbe. Az utóbbi esetben a felület tekintetében különbséget tehetünk anódos folyamatok és katódos folyamatok között; az elsőnél a fém ionállapotba megy át és ezzel feloldódik, az utóbbiaknál elektronok kerülnek leadásra.

A korrozióknak ez a mechanizmusa magyarázatul szolgál arra is, hogy az elektrokémiai folyamatok a lyukszerű korrozió fellépésének kedveznek.

Az elektrokémiai reakciók alkalmá val tehát galván elemek jönnek létre. Ilyenek minden fém felületén felléphetnek a nemesebb körzete k /katódok/ és kevésbé nemesebb körzete k /anódok/ közötti potenciál-különbségek következtében. Ilyen elemek képződhetnek például a szemcsehatár és a fém közötti heterogén ötvözetek esetében, egy nemesebb és egy kevésbé nemes ötvöző ele m között, az elektrolitnak egy levegővel átjárt és egy át nem járt körzete között, egy be-ritéréteg és az alapfém között.

A KORROZIÓS FOLYAMAT LEJÁTSZÓDÁSA.

A korroziós folyamat gyakorlati lejátszódását tekintve a következőkben leírt három tipikus válfajt különböztethetünk meg:

1. típus: A korrozió növekvő sebességgel játszódik le. A korroziós folyamatot meggyorsíthatják a szerkezeti anyag felületének megnagyobbodása kémiai támadás alkalmával, a támadó közegnek a szerkezeti anyag felületéhez történő diffúzióját elősegítő feltételek, valamint bizonyos olyan korroziós termékek keletkezése, amelyek az oldódási folyamatot meggyorsítani képesek, mint az például az egyértékű és kétértékű rézionok je lenlétében lehetséges.

2. típus: Állandó korroziós sebességekre vonatkozólag csak annyit kell megjegyezni, hogy a tulajdonképeni folyamatban nem jelentkeznek sem gyorsító, sem lassító tényezők. Ilyen korroziós sebességet a gyakorlatban szinte sehasem észlelhetünk.

3. típus: Nagy a jelentősége viszont az olyan korroziós folyamatoknak, amelyek fokozatosan csökkenő korroziós

sebességgel játszódna le. A korrozíós sebesség ilyen csökkenését meghatározhatja többek között a támadó közeg fegyása, továbbá az is bekövetkezhet, hogy a szerkezeti anyag felülete a korrozíó termékeinek lerakódása következtében kisebbedik. Ezenkívül a támadó közeg olyan anyagokat is tartalmazhat, amelyek egy védelmet nyújtó védőréteg keletkezését segítik elő, végül pedig erősen tapadó és tömör védőrétegek magukból a korrozíós termékekből is képződhetnek. Ezek a körülmények világosan rámutatnak arra, hogy a korrozíó további lefolyása számára éppen a korrozíós termékek képződési minősége a döntően mérvadó. Ha például a korrozíó termékei a fémfelületen vékony, tömör, erősen tapadó, láthatatlan filmet képeznek, akkor ez megakadályozhatja a támadó közegnek a fémrel való közvetlen érintkezését. Ilyen rétegek gyakran a fém passzíválódást eredményezik, vagyis észlelhető támadás nem megy végbe, habár a termodinamikai és elektrokémiai szempontok szerint a fémnek támadást kellene szenvednie. A legújabb kutatási eredmények szerint, a korrozíó ilyen feltételek között nem teljesen áll meg, mert a lerakódás /lepedék/ külső oldalán kis anyagnennyiségek oldatba mennek, ezzel szemben a fém és a réteg érintkezési tartományában, vagy magában a rétegben a lerakódás újra épül.

Ha a korrozíós termékek valamivel vastagabb rétegben alakultak ki, akkor gyakran futtatási színek jönnek létre. Ahhoz, hogy az ilyen rétegek tömörsége és tapadása kielégítő legyen, az szükséges, hogy a fém és a korrozíós termék rács-paraméterei egymástól ne sokkal különbözzenek, továbbá, hogy a fém és a korrozíós termékek térfogathányadosai kb. 1 körül legyenek. Tömör védőrétegek létrejöttében minden esetre jelentős szerepet játszik a szaporodó korrozíós termékek kristályainak tájoltottsága és kristályosodási sebessége az egyes kristályirányokban.

Ha a korrozíós termék és a fém térfogati hányadosa 1-nél nagyobb, akkor a rétegek növekedése folyamán feszültségek lépnek fel, amelyek repedések képződésére és a lerakódás /lepedék/ lepattogzására vezetnek.

Korroziós termékekből képződött vastagabb rétegek ennél fogva védőrétegekként már nem jönnek számba, a korroziós folyamatra viszont gátlóan hatnak.

Wagner³ és munkatársai behatóan vizsgálták a tömör fedőrétegek, különösen a revertegek képződésének kinetikáját. Megállapításaik szerint a kémiai oxidációs reakció folytatásához szükséges az, hogy a reakcióban résztvevő "partnerék" /vagy legalább az egyik ezek közül/, mint ionok és elektronok átvándoroljanak a közbelső szilárd fázisban. Elméletileg és kísérletileg bizonyítást nyert, hogy az oxidrétegben lejátszódó ilyen vándorlási folyamatokat a térrács hibái teszik lehetővé. Ezeken kívül lehetőségek más részletfolyamatok, különösen fázishatár-reakciók is, amelyek más esetekben a reakció lefolyását szabályozzák.

A még fedetlen fénfelületen fémienek mennek eldabba. Ezek a támadó közeggel szilárd korroziós termékek képződése közben reagálnak, amely utóbbiak a már meglévő rétegre rakódnak és ezzel a porost - a még meglévő hézagot egyre jobban bezárják. Ebben az esetben tehát a korroziós termékek végül teljesen letakarnák a felületet. Ha azonban valamely ilyen jellegű reakcióban olyan szilárd korroziós termékek képződnek, amelyek nem kötődnek tapadóan a védőréteggel, vagy az alafémnel, akkor a reakció továbbhalad és éppen az ilyen esetben kezdődhet meg a helyi, fókuszált erejű támadás.

Az ilyen támadási középpontban lejátszódó benyomult folyamatokat Feitknecht vizsgálta.⁴

KÉMIAI KORROZÍÓ ELMÉLETE.

A kőolajtermékekben nem elektrolit természetük miatt csak kémiai korrozio jön létre. Ezért a korroziós jelenségek vizsgálatainál ezen tényezőket kell vizsgálni, melyek a kémiai reakciók megindulását és lefolyását lehetővé teszi, ill. szabályozzák. Megjegyzendő, hogy feldolgozás közben a berendezések némely, alacsonyabb hőmérsékletű helyein a kisebb-nagyobb mennyiségben megjelenő víz jelentős elektrokémiai korroziót hozhat és hoz létre, de ennek részletes tárgyalására ezen munka nem terjed ki. E probléma elektrokémiai vizsgálata megfelelő műszere k beszerzése után külön téma lesz.

A korrozió sebességét befolyásoló tényezők:

- 1./ A fém kémiai természete.
- 2./ A fém felületi megmunkálása.
- 3./ Az oldószer /közeg/ fizikai-kémiai tulajdonságai.
- 4./ A ható anyag kémiai természete és koncentrációja.
- 5./ Külső tényezők /hőmérséklet, nyomás/.
- 6./ A korroziós termékek befolyása./Védőrétegek./

1./ A fém kémiai természete. Különböző fémek ugyanazon korrodáló anyag hatása alá különbözőképpen viselkednek. A különböző fémek ilyen értelmű viselkedésében az "ellenálló" és a "nem ellenálló" tulajdonságaik között folytonos átmenet van.

2./ A fém felületi megmunkálása részben a határfelületi jelenségekkel függ össze /adszorpció, katalitikus hatás/. Durván megmunkált felület korrozió-állósága kisebb, mint a finomabban polírozott felületé.

A fém mikroszkopikus értelemben vett felületének 1 cm^2 -ére eső mikroszkopikus felület nagyobb érdes megmunkálás esetén. Így tulajdonképpen a korrozió durva megmunkálásnál nagyobb felületen játszódik le- legalább is kezdetben-/míg a korroziós réteg meg nem haladja a felületi egyenetlenségek méreteit/gyorsabb lefolyása./A fém felületi megmunkálása k fontosabb és olykor döntő szerepe az elektrokémiai korrozióknál van/.

3./ Az oldószer /közeg/ fizikai és kémiai tulajdonsága. Elsőrendű csoportosítása aszerint történik, hogy az oldószer elektromos vezető-e, vagy sem, továbbá a benne lévő hatóanyag elektrolitot képezhet-e, vagy sem. Az előbbi esetben elektrokémiai, az utóbbi esetben csak kémiai korrozóra van még a lehetőség. Nagyon lényeges szerepe van még az oldószer belső surlódása mértékének, mert a közeg viszkozitása szoros kapcsolatban van a diffúzióval.

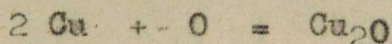
Az oldószer csak az oldott anyaggal közösen lehet helyesen jellemezni. Egyedül az oldószer nem egyetemes, minden esetre érvényes hatása tényező.

4./ A hatóanyag kémiai természete és koncentrációja. Az oldószerben foglalt hatóanyag átláthatóan semleges molekulából, dipolusokból és ionokat képezhet. Így az oldószer és az oldott anyag együttes hatása változatos kémiai és elektrokémiai kombinációkat hozhat létre. A koncentráció befolyását szükségtelen külön elemezni.

5./ A hőmérséklet és nyomás szerepe, a korroziónál lényegében ugyanaz, mint általában a kémiai folyamatoknál.

6./ A korroziós termékek hatása.⁵ A korrozió lefolyásánál ezen tényező igen fontos szerepe tölt be. A korrozió sebessége közvetlen összefüggésben van a kialakuló védőréteg tulajdonságaival.

Az általában vizsgált korrozió folyamatokban játszódik ugyan le, mégis a folyamat mechanizmusát célszerű gázkorrozióval értelmezni. A gázkorrozióra vonatkozó törvényszerűségek ugyanis teljes mértékben alkalmazhatók a folyékony közegben keletkező rétegekre is. Egyszerűségük-nél fogva azonban a gázkorrozióval szemléletesebben értelmezhetők a folyamatok. Legyen példa a réznek a levegő oxigénjének a hatására történő oxidációja.



reakció egyenlet alapján egyesül.

Első lépésben az O_2 molekulák a fém felületén adszorbeálódnak és atomokra bomlanak. Ezt követi a réz és az oxigén atomok egyesülése, melynek folytán kialakul az első monomolekulás Cu_2O réteg. Ha az így kialakult monomolekulás rétegen sem az oxigén, sem a rézatomok nem tudnának áthatolni, akkor a folyamat itt megállna. A gyökerlat ezzel szemben az, hogy az oxidáció tovább folyik, ami csak akkor lehetséges, ha

a./ oxigén behatol a védőrétegekbe, mintegy szilárd oldatot képezve az oxidrétegben, majd tovább előrehaladva eléri a fém felületét.

b./ a réz atomok feloldódnak az oxidrétegben és fordított irányú diffúzióval érik el a gázt/levegőt/fázisát.

c./ az oxidréteg nem egyenletes, hanem azon repedések, percek, zárványok vannak és így lényegében átjárható akár az egyik, akár a másik hatóanyag számára. Ez lehetővé teszi a mindkét oldal felőli diffúziót is.

A réteg növekedését tehát a diffúziós viszonyok szabják meg aszerint, hogy a fém atomjai, vagy a hatóanyag atomjai, vagy mindkettő diffundál-e.

A rétegvastagság növekedése minden esetben növekvő akadályt jelent a diffúzió számára. A rétegvastagságon kívül a diffúzió sebességét a réteg tömörsége is nagymértékben befolyásolja.

Ha a réteg anyagának molterfogata V_M kisebb, mint annak a fémnek atomterfogata V_A , amelyen keletkezik, akkor védőréteg nem alakulhat ki. Legyen a réteg anyagának molsúlya M , a fém atomsúlya A , a réteg sűrűsége d_r , a fém sűrűsége d_f , akkor:

$$V_M = \frac{M}{d_r} \text{ és } V_A = \frac{A}{d_f}$$

$$V_M : V_A = \frac{M \cdot dr}{A \cdot dr}$$

$$Ha \frac{V_M}{V_A} < 1 \text{ akkor összefüggő réteg nem keletkezik.}$$

$$Ha \frac{V_M}{V_A} > 1 \text{ akkor a réteg kialakulására meg van a lehetőség.}$$

Ez az ugynevezett Pilling-Badwerthe-féle arány csak elvi jelentőségű. A tömör réteg kialakulásának a lehetősége az arány alapján nem jelenti feltétlenül a tömör réteg megvalósulását is, mert azt ezenkívül egyéb tényezők is befolyásolják.

A KÉMIAI KORROZÍÓ SEBESSÉGE.

Védőréteg kialakulás esetén a korrozio sebességét a diffuzio sebessége szabja meg:⁵

$$\frac{ds}{dt} = - D \cdot \frac{1}{x} \cdot \frac{dc}{dx} \cdot e^{-\frac{b}{T}}$$

s - a réteg cm^2 -en keresztül diffundáló anyagmennyiség,
t - idő alatt, D - állandó, melyet az adott viszonyok között az adott anyagnál a rétegen keresztül történő diffuzio együtthatója, x - a rétegvastagság, $\frac{dc}{dx}$ a diffundálóanyag koncentráció gradiense, b - állandó, T - abszolút hőmérséklet.

Az egyenlet szerint minél nagyobb a D és $\frac{dc}{dx}$, valamint a T, annál gyorsabb a korrozio sebessége, míg x vastagsága fékezi azt.

A rétegvastagságtól függően változik a diffúzió és ebből kifolyólag a reakciósebesség is, azaz a korrozio időbeli lefolyásának sebessége is.

Ha a réteg anyagának fizikokémiai tulajdonságai a folyamat alatt állandóak maradnának, akkor a diffúzió sebessége minden pillanatban arányos a védőréteg vastagságával.

Felírható:

$$\frac{ds}{dt} = K' \cdot \frac{1}{x}$$

A rétegen át diffundáló atomok száma azonban arányos a réteg vastagságával, mert ezek az atomok részt vesznek a réteg felépítésében. A fenti egyenlet tehát a következő alakban írható:

$$\frac{dx}{dt} = K'' \cdot \frac{1}{x}$$

Integrálva:

$$x^2 = K'' \cdot t + A$$

K' , K'' , A - állandók.

A levezetett egyenletnek van azonban egy lényeges hibája. Ugyanis nagyon vékony réteg esetén, ha $x \rightarrow 0$, akkor $\frac{dx}{dt} \rightarrow \infty$

Ez végtelen nagy korrozio sebességet jelentene, ami a kémiai kinetikával ellentétben áll. Végtelen sebesség még akkor sem lehet, ha nincs réteg.

Az

$$x^2 = K'' \cdot t + A$$

egyenlet csak akkor alkalmazható, ha a réteg nem túl vékony. Vékony rétegek esetén a korrozio sebessége levezethető olyan egyenlet is, amelynél a kémiai kinetika

törvényei érvényesek, illetve irányadók, míg vastag rétegnél a diffúziós törvények. Egyszerűbb áttekinthetőség céljából az egyoldali diffúziót vizsgáljuk. Tételezzük fel a rétegen keresztül a fém felületéhez oxigén diffundál, mely oxidálja a fémeket és a keletkező oxidok védőréteget alkotnak. Ha az oxigén koncentrációja a réteg külső felületén C_0 , a fém és a réteg érintkezésénél C_1 . A reakció sebessége:

$$\frac{dx}{dt} = K_c \cdot C_1$$

A diffúzió sebessége:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D / C_0 - C_1 / x}{x}$$

K_c - az oxigén és a fém közötti reakció sebességi állandója.

Állandó folyamatnál az oxigén minden átdiffundáló atomja reakcióba lép a fémme l és oxidot képez.

Igy felírható:

$$\frac{dx}{dt} = K_c \cdot C_1 = \frac{D / C_0 - C_1 / x}{x}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D \cdot K_c}{D + K_c x} \cdot C_0$$

Integrálva:

$$\frac{x^2}{D} + \frac{2x}{K_c} = 2 C_0 t + A'$$

A' - integrációs állandó.

Ilyen kis réteg vastagság esetén:

$$\frac{x^2}{D} \ll \frac{2x}{K_c}$$

az $\frac{x^2}{D}$ tag elhanyagolható.

Ez esetben:

$$x = K_c C_0 t + A^0$$

elsőfoku egyenletet kapunk. Ekkor a korrozio sebessége egyenesen arányos az idővel; értékét a ható reagens állandója határozza meg.

Vastag rétegeknél:

$$\frac{x^2}{D} \gg \frac{2x}{K_c}$$

A $\frac{2x}{K_c}$ tagot elhanyagolva

$$x^2 = 2 D C_0 t + A^0$$

parabola egyenlethez jutunk, ahol a réteg vastagsága az idő négyzetgyökével arányos és a réteg külső felületére ható reagens koncentrációja és a réteg anyagának diffúziós együtthatója határozza meg.

A C_0 hatása azonban szintén korlátolt. T.i. a réteg adszorpciós kapacitásán túl növelve C_0 -t, annak a korrozio sebességre nem lesz tovább befolyása. / Ha a ható reagens a rétegben eléri a lehetséges legnagyobb koncentrációját/ C_0 / ettől kezdve a C_0 további növelése C_0 -t nem képes növelni./

A HŐMÉRSÉKLET HATÁSA A KORROZIO SEBESSÉGÉRE.

Hőmérséklet hatására a diffúzió sebessége változik meg, ami egyben az ezzel szorosan összefüggő korrozio sebességének megváltozását is jelenti.

A

$$\frac{ds}{dt} = -D \cdot \frac{1}{x} \cdot \frac{dc}{dx} \cdot e^{-\frac{b}{T}}$$

egyenletből következik, hogy minél magasabb a T , annál

nagyobb a diffúziós, illetve korrozíós folyamat sebessége. Az egyenlet a diffúzió sebessége és a hőmérséklet között exponenciális összefüggést ír le. Ez az összefüggés logaritmus alakban:

$$\lg K_{\text{kén}} = A + \frac{b}{T}$$

azaz $\lg K_{\text{kén}}$ lineárisan változik $\frac{1}{T}$ értékével.

Az eddigi gázkorrozíóra elmondottak érvényesek folyékony közegekben keletkező rétegekre is. Nagy gyakorlati fontosságuk a kénvegyületeket tartalmazó kőolaj és kőolajtermékek hatására a fémen keletkező szulfid és más bonyolultabb rétegek. Ezeknek a rétegeknek a sajátosságai nagyrészt meghatározzák a fémek kémiai korrozóját a kőolajfőlésekben.⁵

A NYERSOLAJPÁRLATOKBAN ELŐFORDULÓ KÉNVEGYÜLETEK.^{6,7}

Kénhidrogén. Magában a nyersolajban H_2S nincs; feldolgozás közben, magasabb hőmérsékleten keletkezik. Erőteljesebb kénhidrogén képződésnek a $170-200^\circ C$ közötti hőfok intervallum felel meg. A kénhidrogén főképpen a nem hőálló, nagy molekulásulyu, kéntartalma szénhidrogénekből keletkezik, azok termikus bomlása révén. A legagresszívabb kénvegyület. Megtámadja a cinket, rezet, vasat, szulfidok keletkezése mellett.

Merkaptánok /R-S-H/. A nyersolajban eredetileg jelenlévő korrozív vegyületek. Ugyyszólván minden frakciónak meg van a megfelelő forrponu merkaptánja. Megtámadják a fémeteket merkaptidek keletkezése közben.

Szulfidok /R-S-R/ Hőre nem érzékeny, állandó vegyületek. Csak egészen kis mértékben korrodálódnak. Merkaptánok oxidációjánál és termikus bontásánál keletkeznek.

Diszulfidok /R-S-S-R/ Merkaptánok oxidációjakor keletkeznek.

Poliszulfidok /R-S_x-R/ Merkaptánok diszulfidokká való oxidációjakor keletkeznek kénfelesleg esetén. A S atomszám növekedésével fokozódik a korrozivitásuk.

Gyűrűs kénvegyületek: tiofánok, tiofének, tienaftén, difenilszulfid és tiantrénszármazékok. Magasabb forrponu frakciókban a kénvegyületek mindinkább ciklikus jelleg felé tolódnak. A gyűrűs kénvegyületek aránylag csak kis mértékben korrodáló tulajdonságúak. Magas hőfokon azonban észrevehető korroziót okoznak.

Elemi kén: Korrozív tulajdonsága. A kénhidrogén oxidációjakor keletkezik. /Egészen kis mennyiségben /0.01-0.05%-ig/ a kénolajokban kedvező hatása, mint antioxidáns./

A NYERSOLAJ ÉS TERMÉKEINEK JELLEMZÉSE.

Tajmázi /Tajmáz község melletti lelőhely után/jelzővel ismert devon-kori nyersolaj.

Összetétele:

Aromás szénhidrogének	28.7 %
Parafinos "	30 %
Nafténes "	28.1 %
Gyanták és aszfaltének	13.2 %

Sűrűség 20°-on	0.850
Viskozitás 80°/50°-on	1.37
Fagyáspont C°	-10
Kéntartalom súly %	1.47
Molekulaszúly	212
Reid gőznyomás	156
Fehérárutartalom súly %	50

Az 1.sz. ábra a fehérárutartalom Hempel desztillációs görbéje.

AZ EGYES FRAKCIÓK FŐBB ADATAI:

	Motor- benzin	Petro- leum	Gázolaj	K.P.O.D.	Mara- dék.
Hozam /súly%	17	20	10	3	50
Sűrűség 20°-on	0.7	0.8	0.825	0.86	-
Köző ferpont/°C	35	150	230	--	-
Végferpont/°C	165	280	380	--	-
Tányérhőmérséklet/°C	125	210	250	280	300
S tartalom/súly%	0.025	0.5	0.9	1.25	2.4
Viskozitás 100° E°					3.5

/ K.P.O.D. = könnyű parafinos elajdesztillátum./

A kéntartalom ingadozik a nyersolajban, de az egyes frakciókban a százalékos megoszlás közelítőleg állandó. A beírt számok tehát középértékeknek tekinthetők.

A 2.sz. ábra a VFP desztilláció benzinpárlatok összes kén,- és merkaptán kötésben lévő kéntartalmát ábrázolja a végferrpontok függvényében⁸.

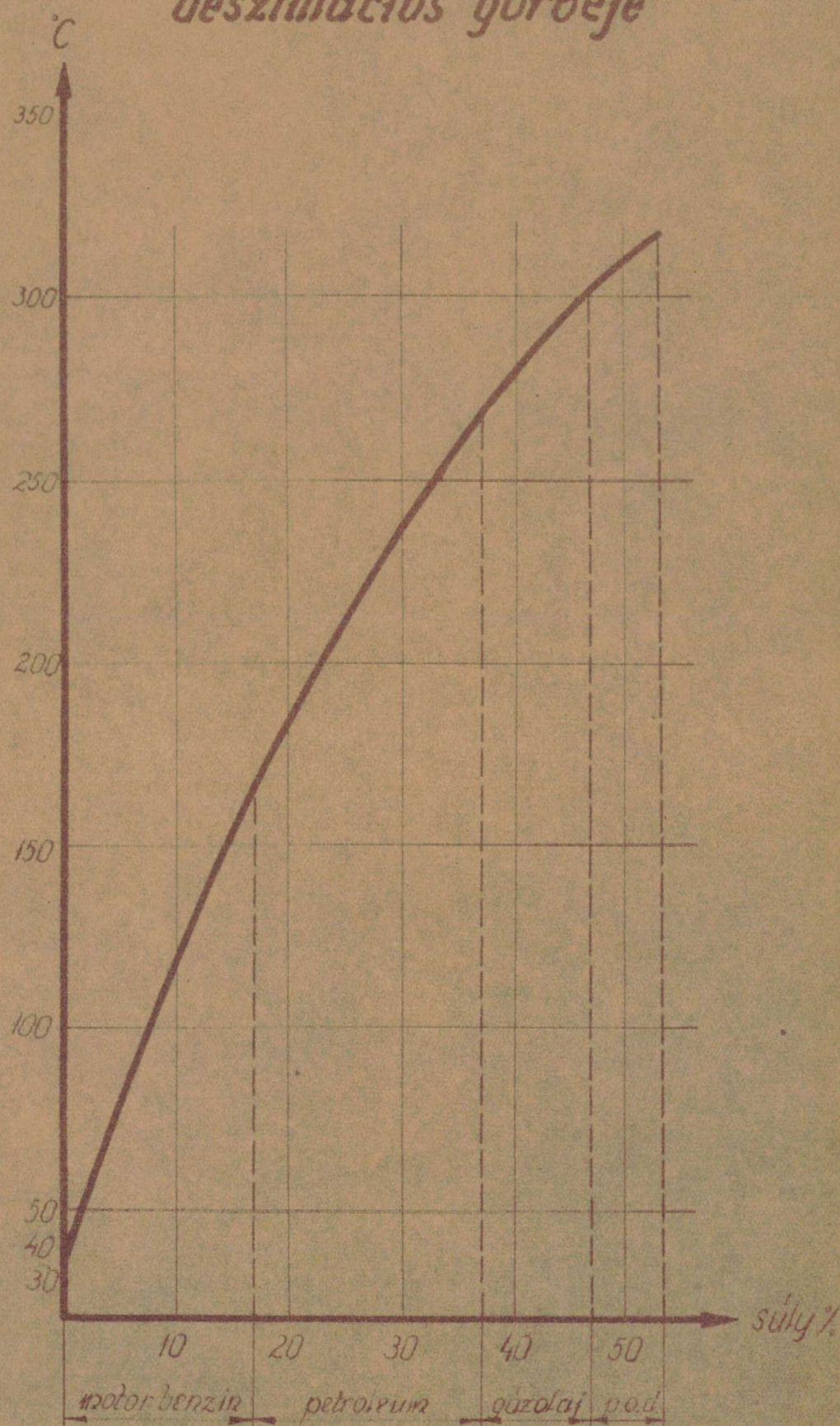
A végferrpont emelkedésével először lassan, majd 140 C° felett gyorsan emelkedik az összes kéntartalom. Ez az emelkedés a benzin frakción túl is, a magasabb ferrpontu / petroleum, gázolaj, stb./ frakciók felé tovább tart.

A 3.sz. ábra az egyes frakciók összes kéntartalmát és csapolási hőmérséklete közötti összefüggést szemlélteti. A feltüntetett értékek közepes, átlagértékek.

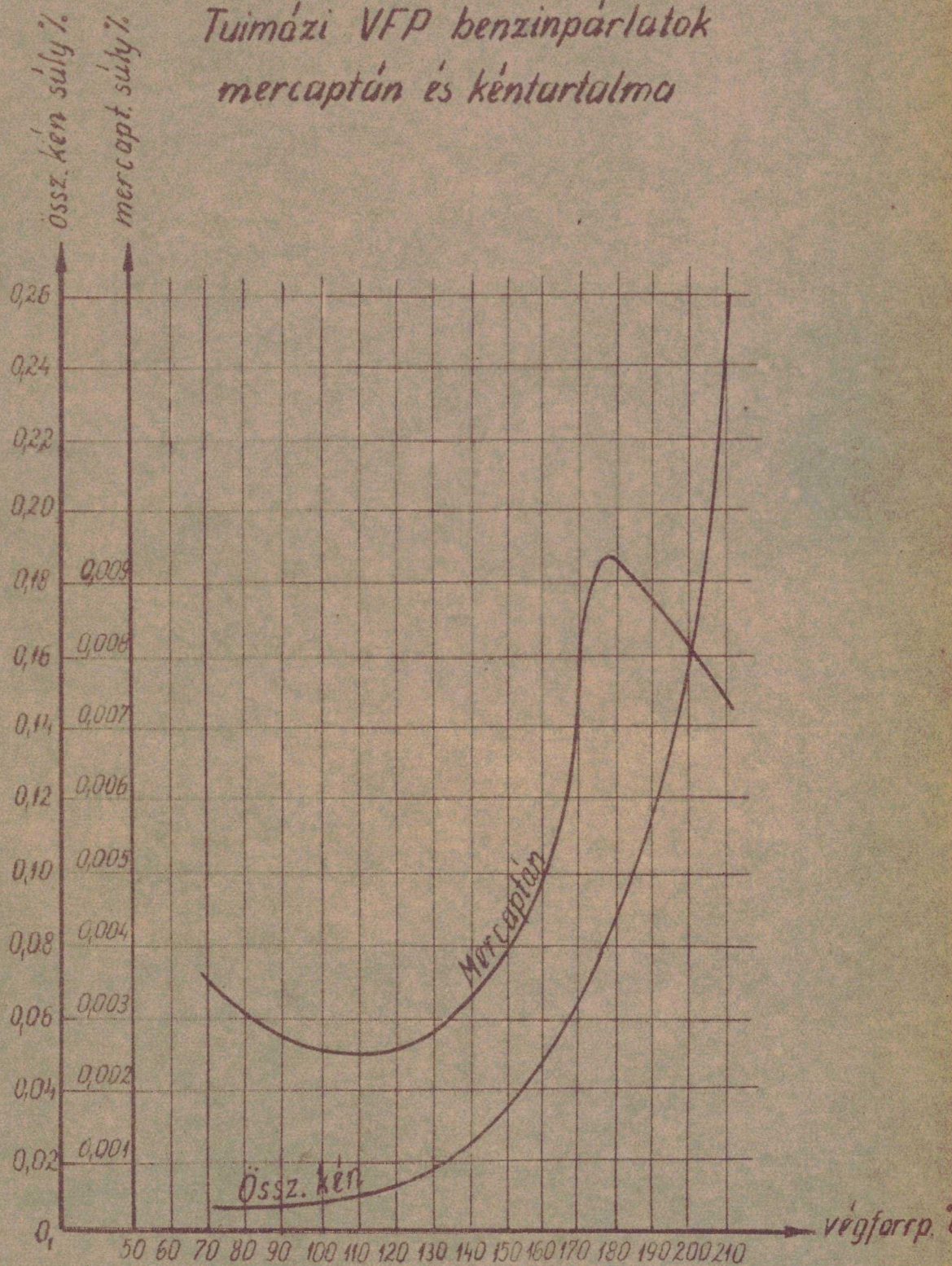
Megjegyezendő, hogy nálunk az atm. tereny üzemnyomása talterhelés miatt magasabb / 2 att/ a normálisnál /e.5 att/, ami némi eltérést mutat a szokott értékektől. /Pl. magasabb csapolási hőmérsékletek, stb./

A 4.sz. ábra a kísérleteknél felhasznált benzin ferrpont adatait tartalmazza.

Tuimazi nyersolaj Hempel desztillációs görbéje

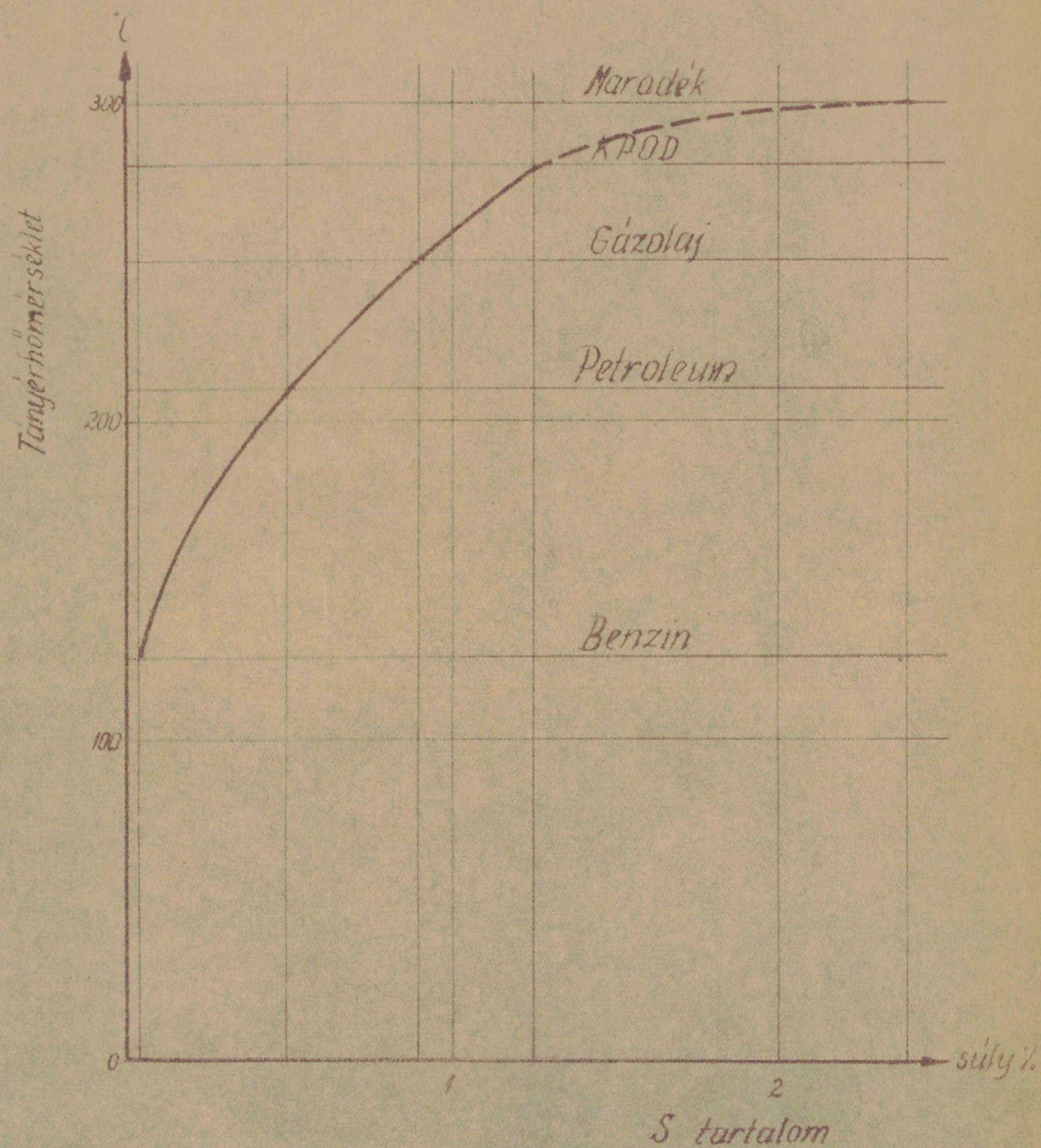


Tuimázi VFP benzinpárlatok mercaptán és kéntartalma



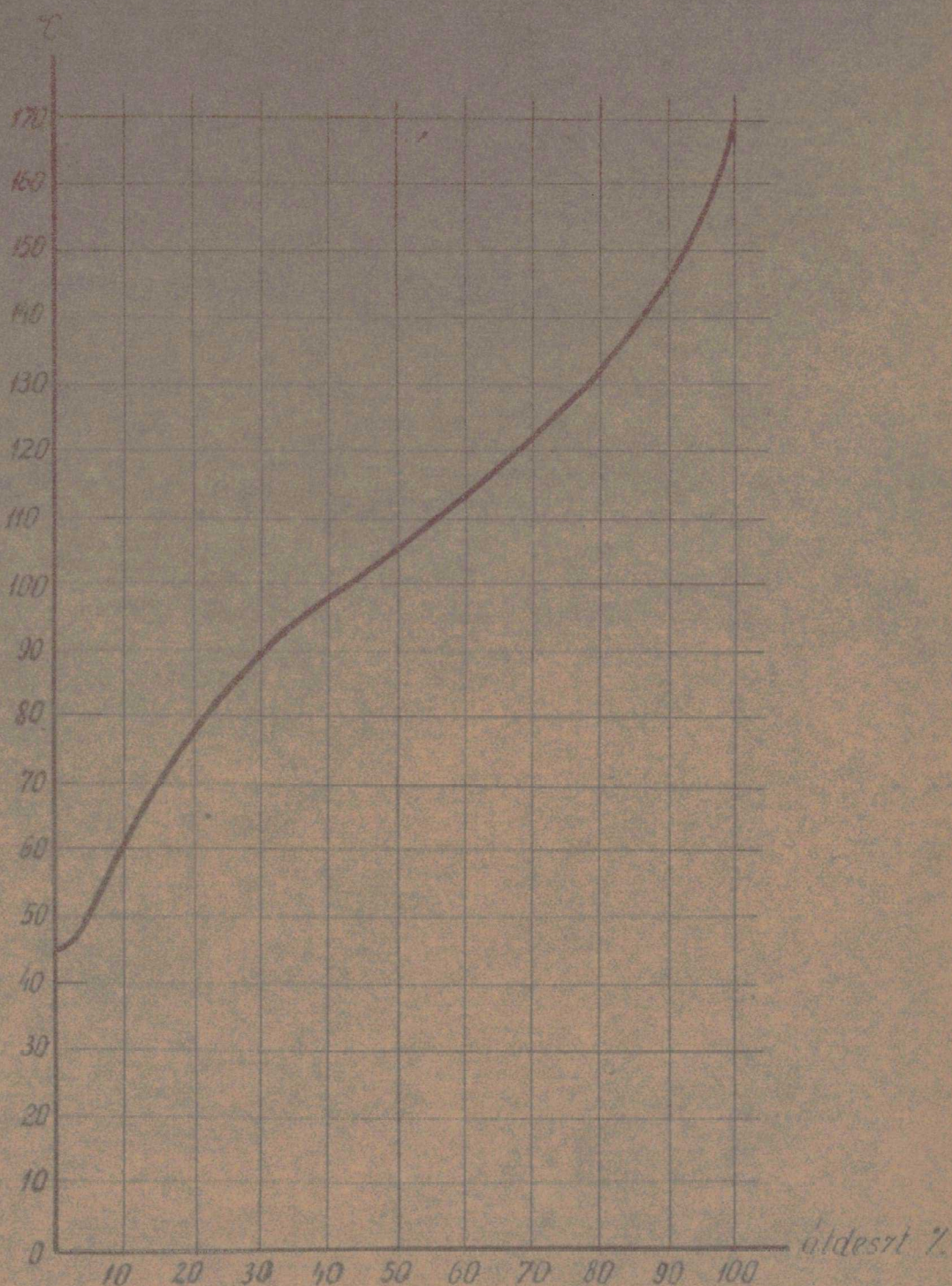
2. ábra.

Az egyes frakciók kén- tartalmai.



3. ábra.

Tuimázi benzin Engler desztillációs görbéje.



4. ábra

AZ ÜZEMBEN TAPASZTALT KORROZIÓRÓL ÁLTALÁBAN.

ÜZEMI KISÉRLETEK.

A kőolajiparban általánosan használt szerkezeti anyag a szénacél, ezért a korroziónak jelenségekre vonatkozó megállapítások, - ha nincs más szerkezeti anyag kihangsúlyozva - mindig szénacélra vonatkoznak.

A kőolajfeldolgozó iparban a korroziónak a legnagyobb mértékben az atmoszférikus nyersolajlepárló toronyban és a hozzátartozó berendezéseiben jelentkezik./kivételt képeznek az agresszív vegyszerek által okozott /pl.kén-sav/ korroziónak, de ezek külön kategóriáját képezik az ipari korroziónak.

Korroziónak a lepárló toronyban.

A toronyban felülről lefelé haladva a növekvő ferráspontokkal és hőmérsékletekkel nő a kén-tartalom is.

Az 5 sz. ábrán látható, hogy a hőmérséklet és kén-tartalom emelkedésével erősen nő a korroziónak, 200° -tól kezdve. A 200° és 280°C közötti intervallumban gyakorlatilag kénhidrogén nincs. A 200°C küszöbötől /a nyíl irányában/ a hőmérséklet csökkenés ellenére ugyancsak erősen növekvő korroziónak találkoznak. Így a görbe parabolaszerűvé válik és a korroziónak minimuma van. A jelenség oka az, hogy a 200°C körüli hőmérsékleten erőteljesebb H_2S képződés indul meg, amely minden egyéb kénvegyületnél agresszívebb. Míha a kén-tartalom és a hőmérséklet csökken, a korroziónak magas értékeket ér el.

A 6 sz. ábrán a viszonyok ugyanazok, mint az 5 sz. ábrán, csak a korroziónak mérve mm-ben van kifejezve, azaz a szerkezeti anyag elvékonyodását szemlélteti.

A próbalemezek a tányérok kis áramlása helyein, folyadék fázisban voltak elhelyezve, ahol gyakorlatilag

eróziót nem szenvedtek. A terenyben egyidejűleg folyékony, - és gázfázis van jelen./ a tányérokon folyadékok, felette gáz/ A tapasztalatok és a kísérletek azt mutatják, hogy a folyadékfázisban erősebb a korrozio.

A kénhidrogén okozta korrozio jel látható a 7.sz. ábrán. A jobb oldalán egy új, használatlan, a bal oldalán egy 125°-os helyen /tereny legfelső tányerán/ beszerelt buborékharang látható 390 üzemnap után.

Az 1133 gr. súlyu, 900 cm^2 felületű harang 930 gr. súlyvevő szteséget, azaz 9.700 gr/m^2 év súlyvesztéseget, illetőleg kb. 1.25 mm. átlagos vékonyodást szenvedett az egyik oldalról.

Figyelembe véve, hogy a felület a harang két oldalára értendő, a 3 mm vastag lemez 2.5 mm-vel vékonyodott átlagosan. Természetesen a vékonyodás nem volt egyenletes, így a korábban teljesen átkorrodeált részek miatt a harang jóval a 390 üzemnap előtt már kiesett a funkciójából.

Itt az erózió jelentős. A buborékharang tetejének az alulról jövő gázok a kéményeken át kb. 50 m/sec. sebességgel "ütődnek" merőlegesen. A korrozio, - amint az az képen is látható - itt a legnagyobb.

Ha összehasonlítjuk az erózió nélküli 0.33 mm/év elvékonyodást /6.sz. ábra/ az 1.2 mm/év elvékonyodással, akkor szembetűnővé válik az erózió gyorsító befolyása.

Az erózió hatása abban áll, hogy a könnyen hámló korrozios termékeket "elhordja, lekeptatja" a fém felületéről, így mintegy szabad fémfelületet biztosít az agresszív kénvegyületek számára.

A kénvegyületek okozta kémiai korrozio általában egyenletes, a fém felületével párhuzamos. A korrozios termék könnyen hámlanak rétegesen, vagy porszerű alakban. Összefüggő, tömör, jelentős védőréteg a vas felületén nem alakul ki. Összefoglalva, a terenyben végbemenő korrozios folyamat a kénhidrogén megjelenése előtt nem nagy mértékű és ha hőmérséklet, valamint kén-tartalom emelkedésével nő is, iparilag veszélyes mértékig nem emelkedik.

A kénhidrogén megjelenése erősen fekezza fém pusztulását, különösen erózióval együtt.

/Megjegyzendő, hogy az erózió önmagában nem komoly tényező. A tiszta fémeket nem keptatja számottevő mértékben. Ezt bizonyítják az alsó tányérekben a tapasztalatok. A buboréksapkák pl. igen jó állapotban vannak, noha a gőzök sebessége közelítőleg egyenlő az egyes tányérekénél./

A kénhidrogén jelenléte csak nyomon, vagy csak kb. 0.001-0.005 % nagyságrendben keletkezik, káros hatása mégis igen jelentős.

Korrozió a hőcserélőkben, hűtőkben.

A toronyban fellépő korrozió valósággal eltörpül a kicserélőkben, hűtőkben tapasztalható korrozió mellett. A nyerselajban lévő víz, valamint a kigőzölésekre beadagolt vízgőz itt kondenzál és hűl a benzingőzökkel együtt. /Csak a fejtermék, benzín hőcserélőkről, hűtőkről van szó, mert a magasabb forrponthu frakciónál - a kénhidrogén és a víz hiánya miatt - jelentősebb korrozió nem lép fel./

A 9. ábra tánteti fel a viszonyokat. Az ábrán látható, hogy amíg a toronyt elhagyó gőzök kondenzációjára nem indul meg, addig a korrozió kisebb mértékű.

Az 1. ponttal jelzett gázfázisban lejátszódó korrozió nál jelentős erózió nincs.

A 2. pontnál ugyanazok a körülmények, /hőfok, fázis/ csak erózió is fellép /kb. 20 m/sec. sebességű gőzök/, amely - mint ahogyan korábban is említettem - abban nyilvánul meg, hogy a könnyen hámló, lepattogzó korroziós termékeket horája el és ezáltal csökkenti a laza védőréteg hatását.

A hőmérséklet csökkenésével lekondenzáló víz az eddigi kémiai korrozió felül igen erős elektrokémiai korro-

zió is jelentkezik, /3.pont/ amely a hőmérséklet csökkenésével csökken.

A 4. pontnak megfelelő hőmérsékleten a le nem kondenzált benzint elvezetjük /tűzelésre/, amellyel együtt a toronyban képződött kénhidrogén zöme szintén eltávozik. Ezen körülmény jól látható az 5. pontban. A 4. és 5. pont között a jelentéktelen 3-4°C különbségen kívül az eltérést csak a kénhidrogén tartalom okozza.

Az a, b, c, d, e, pontokkal megadott görbe ugyanaz, csak a korrozio mértékét elvékonyodásban / mm/év / tünteti fel.

A kondenzátorokban tapasztalt korrozio a fém felületén kevésbé egyenletes. Néhál erősebb beinaródások vannak, amelyek azonban nem ütik meg a "lyukkorrozio" fogalmát. Az ábrán feltüntetett elvékonyodás tehát átlag érték. Ha figyelembe vesszük, hogy a hűtők, hőcserélők csöveinek falvastagsága kb. 3 mm., akkor a korrozios kár igen nagy.

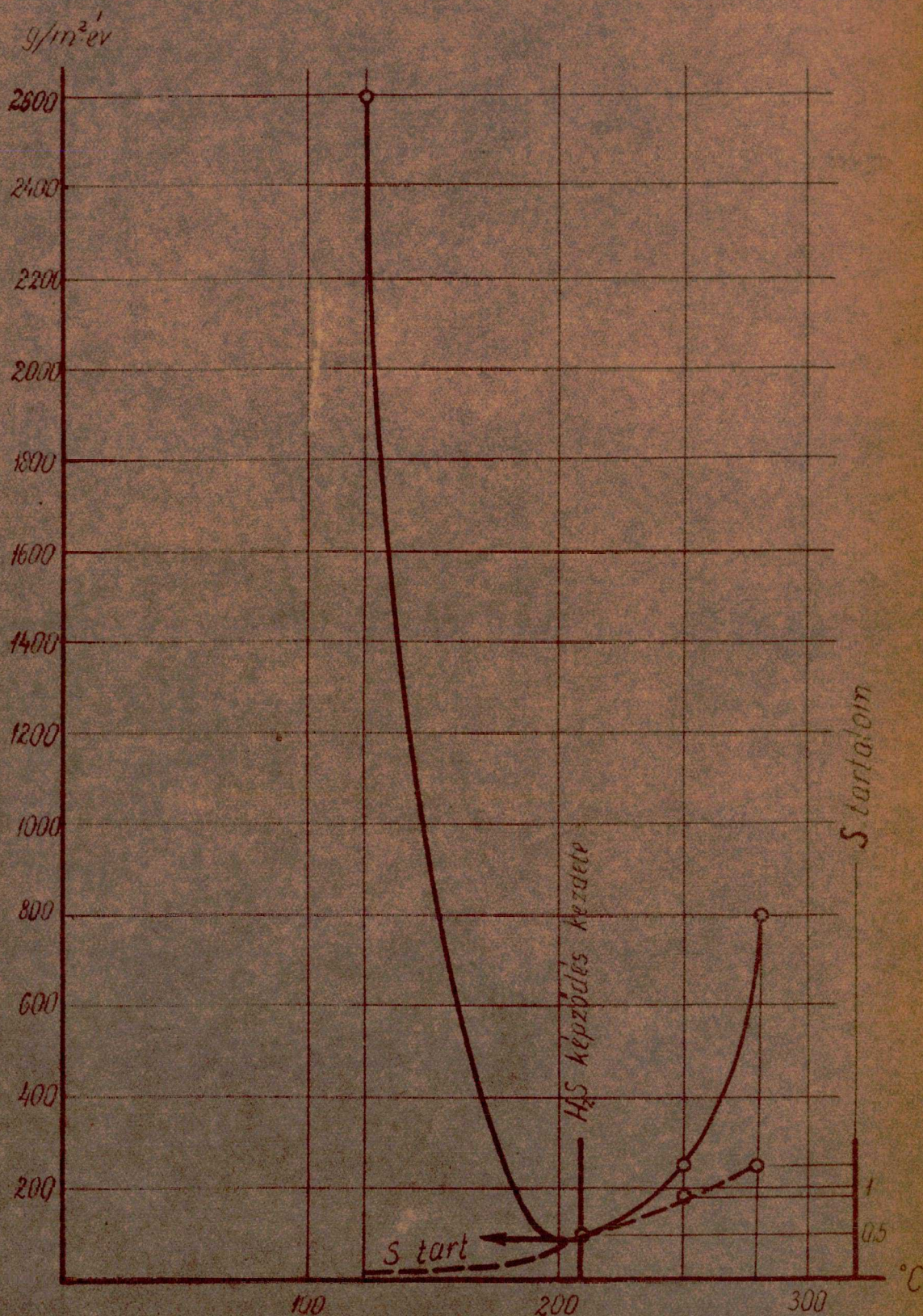
Megjegyzendő, hogy a korrozio-védelem szempontjából 7-9 pH-ig 2-3 %-os ammóniumhidroxidot adagolunk be, a páracsőbe, de ennek ellenére még mindig igen gyorsan mennek tönkre a berendezéseink.

Az ábrán látható adatok felvételénél az ammóniumhidroxidos adagolás nem szünetelt.

Az elmondottakból látható, hogy nem annyira a hőmérséklet és a kénvegyület koncentrációja a legfontosabb tényezők a berendezések korroziojánál, hanem a rendkívül agresszív kénhidrogén megjelenése, különösen vízes fázisban, amikor is a kémiai folyamatok mellett elektrokémiai folyamatok is fellépnek.

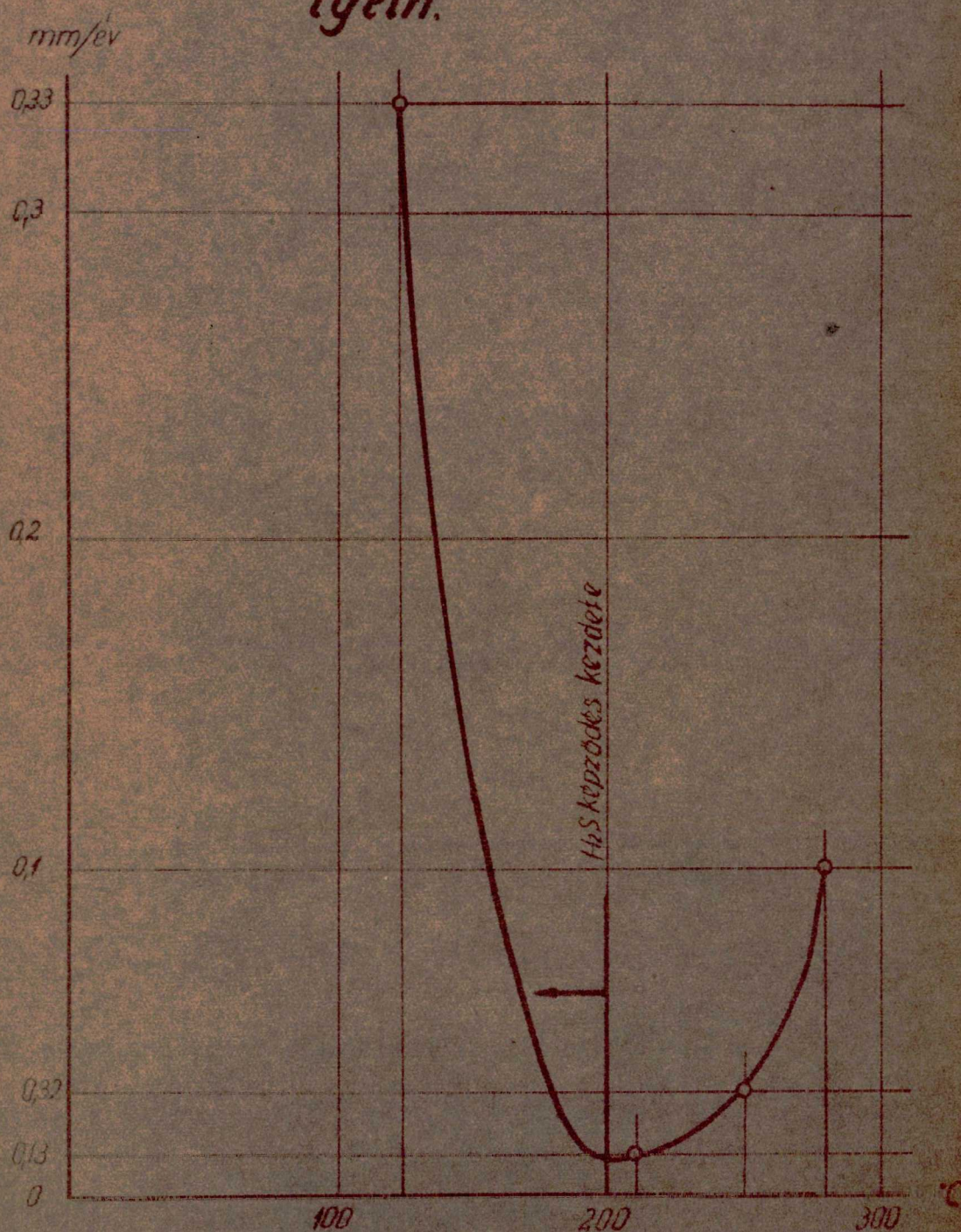
A 9. ábra jobboldalán egy használatlan, a baloldalon közelítőleg 6 havi üzem után hőcserélőből kismetszett csődarab látható. /A cső kívülről érintkezett benzinnel, ill. kénvegyületeivel./ A korrozio igen nagy mértékű annak ellenére, hogy üzem közben az ammóniás védelem nem szünetelt.

Korroziós súlyvesztések az atm. torony különböző hőmérsékletű helyein.

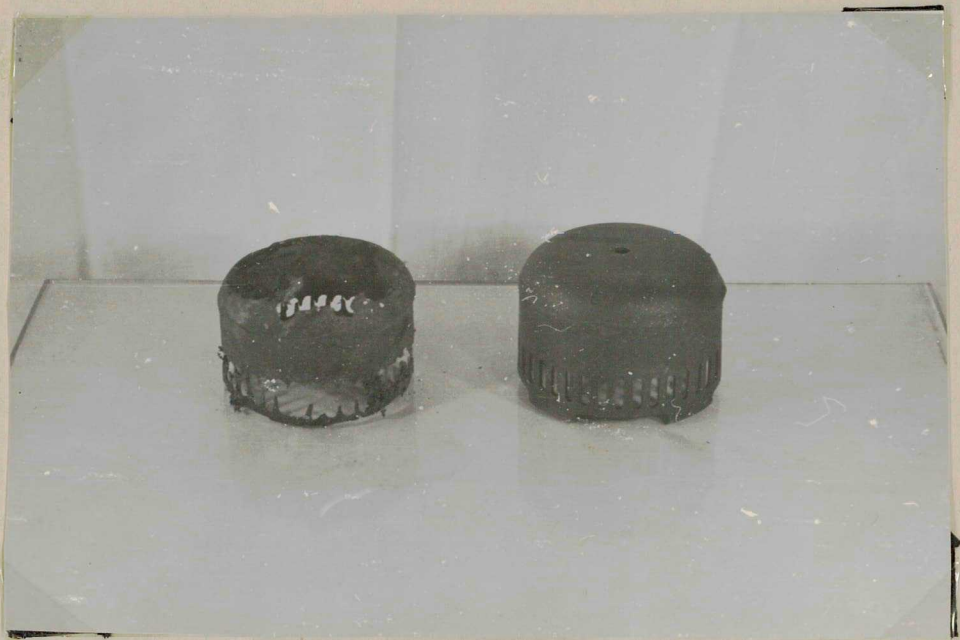


5. ábra

Acél lemez elvékonyodása a torony különböző hőmérsékletű he- lyein.



6. ábra.

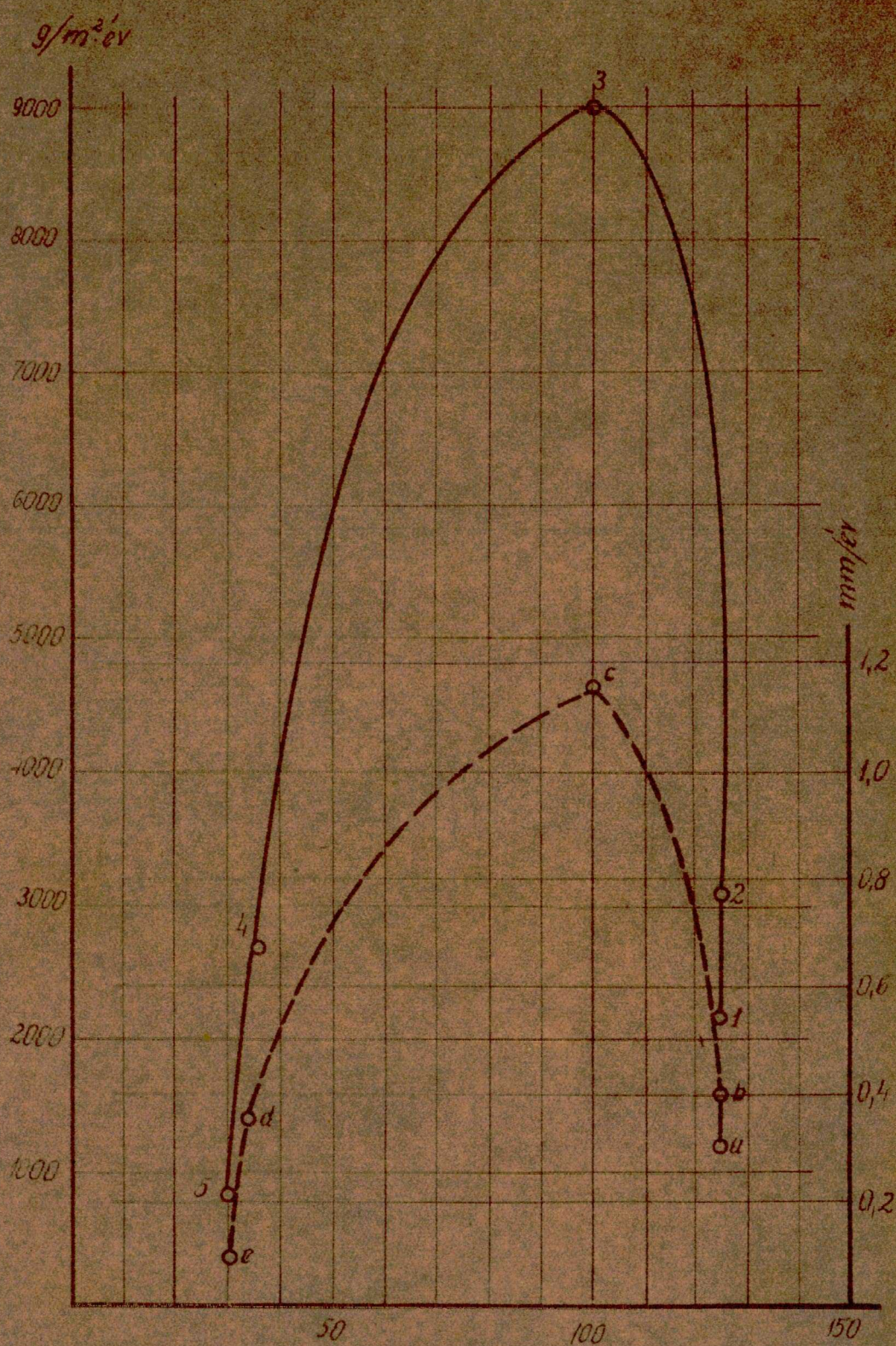


7. ábra



8. ábra

Hőcserélőben észlelt korrózió.



9. ábra

LABORATORIUMI KISÉRLETEK.

Az üzemi kísérletek fentebb leírt tapasztalatai nem elégségesek a korrozio és korroziót okozó tényezők közötti pontosabb összefüggések megállapítására; ugyanis a közel állandónak tekinthető üzemi viszonyok mellett az egyes tényezőket nem lehet tetszés szerint változtatni. Az egyenletes és minőségi termelés mellett nem engedhető meg pl. a hőmérsékletnek tetszés szerinti változtatása berendezésekben. Ezért korroziós hatások megismerése céljából laboratoriumi kísérletekre is szükség van.

A kísérletek célja megállapítani, hogy különböző szerves kénvegyületek, különböző koncentrációk mellett, milyen mértékben korrodeálják a költségesség szempontjából leginkább hozzáférhető fémeket / vas, aluminium, réz/. Vizsgáltam továbbá a kénhidrogén korrozív hatását szénhidrogénben és vízben.

A korroziósebesség követésére igen jó módszer a korroziónak tekercs alakjában kitett fémhuzalek elektromos ellenállásának mérése. Közvetlenül abszolút eredményeket ad.

A laboratoriumi kísérleteket benzinben végeztem 25 és 50°C-on. Az állandó hőmérséklet biztosítására ultratermosztátot használtam, mellyel 0.2°C ingadozásan belül lehet a fürdő hőfokát tartani. A mérést pedig azon időben végeztem, amikor a hőfok nem, vagy csak igen kis mértékben tért el a 25, ill. 50°C-tól. Így a hőmérséklet, mint hibaforrás kiesett gyakorlatilag. A kísérletekhez használt benzinből eltávolítottam a H_2S -t, továbbá a merkaptán, szulfid, diszulfid, poliszulfid kötésben lévő kénvegyületeket. A visszamaradt kénvegyületek a vizsgált időszakban mérhető korroziót nem okoztak / 25 és 50°C-on/.

Az ilyen módon kénmentesített benzint a továbbiakban "alapbenzinnek" nevezem. Az alapbenzinben lévő 0.018% S minden valószínűség szerint gyűrűs kötésben van.

Az alapbenzinben különböző merkaptánokat oldot-
tan, különböző koncentrációkban.

A korrozivitásra vizsgált adatokat az alábbi
1.sz. táblázat tartalmazza:

1. sz. táblázat:

Sor szám	N é v	R-SH kötésű S %
1.	Alapbenzin /A/	—
2.	A + tertier buthyl merkaptán	0.002
3.	A + n.octyl merkaptán	0.02
4.	A + n.octyl merkaptán	0.2
5.	A + tertier buthyl merkaptán	0.02
6.	A + tertier buthyl merkaptán	0.2
7.	nyersbenzin	
8.	benzinnel együtt kondenzáló víz	

A = alapbenzin

A 7. sorszámú nyersbenzin azt a benzint jelenti,
amelyet a minden kezelés nélkül / a korrozio csökken-
tésre használt ammóniás kezelés nélkül/ közvetlenül a
termelésből kaptunk.

Részben ez a benzin, nagyobb részben pedig ezzel
a benzinnel együtt kondenzáló víz tartalmazza a koráb-
ban említett, toronyban keletkező kénhidrogéneket.

A méréseket Mod.TWkp. típusú kompenzációs Wheats-
tone és Thomson hidas nagypontosságú méréskre alkalmas
készülékkel és nagyérzékenységű galvanométerrel végez-
tem.

A méréseknél alkalmazott huzalok átmérői: vörös-
réz: 0.375; acél: 0.52; alumínium: 0.82 mm.

A huzalokat 1, 5 és 10 m-es hosszúságokban tekercsel-
tettem érdes felületű kerámia csövekre. Alkalmasabbak-
nak- annak ellenére, hogy érzékeny műszerekkel dolgoz-
tam - a hosszabb huzalok bizenyultak. Nagyobb hosszu-
ságnál ugyanis a kitűnő érintkezés biztosítása végett
az ismétlődő erős szerítésekől származó huzalvég de-
formációk zavaró hatásai nem jelentkeztek.

Az elkészített tekercseket parafadugóval és
gipszszel lezárt üvegedényekbe helyeztem. A tekercsek
végeit 3 cm.-rel az edényen kívül vezettem. Ezek a vé-
gek vastag/elhanyagolható ellenállású/ rézhuzallal
csatlakoztak a műszerhez.

A tekercseket és a korrozív oldatot tartalmazó
üvegedények egy ultratermosztát által temperált für-
dőbe merültek, ahol állandó hőmérsékleten, nyugalomban
lévő folyadékban játszódtak le a korrozíós folyamatok.
/ 10. ábra/

KISÉRLETI EREDMÉNYEK.

A mérést három ciklusban végeztem. Egy-egy ciklus
21 napig tartott. Tul. hosszú mérési időt azért nem tart-
tottam célszerűnek, mert a huzal elvékonyodása következ-
tében a támadott fémfelület ezáltal erősebben változott
volna .

A vörösréznel és a 2 acélnál jól követhető a korro-
zió az ellenállások változásából.

Az alumínium tekercs ellenállás változása olyan kis-
mértékű, hogy nem nő túl a kísérleti hibák határain. Így
a mérés bizonytalansága miatt alumíniumnál nem közlök
adatekat./Ez is bizonyítja az Al kitűnő ellenállását a
kénvegyületekkel szemben./

A korrozio mérvűségét az ellenállásokból számított
huzalátmérő elvékonyodásával fejezem ki.

Az $R = K \frac{1}{q}$ összefüggés alapján két mérés esetén

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{q_2}{q_1} \quad \text{ill.} \quad \frac{R_1}{R_2} = \frac{d_2^2}{d_1^2}$$

egyenletből

$$d_2 = d_1 \cdot \sqrt{\frac{R_1}{R_2}}$$

Az e lvékonyodást a $d_1 - d_2$ adja meg.

R - ellenállás /ohm/

K - fajlagos ellenállás / $\frac{\text{ohm} \cdot \text{mm}^2}{\text{m}}$ /

l - huzalhossz /m/

q - huzal keresztmetszet /mm²/

d - huzalátmérő /mm/

Az ellenállás változásokból kapott eredmények tehát a fentiek alapján számított elvékonyodásokat / $d_1 - d_2$ / a 2 sz. táblázat tartalmazza.

Az eredmények 25 ill. 50°C-on, 21 nap alatt kapott korrozíós értékek. A sorszámok az 1 sz. táblázatban megadott megfelelő oldatokat jelentik.

A táblázat "lév" rovatai nem közvetlen kísérleti értékek, hanem a 21 nap alatt észlelt korrozíó arányosan évre számított értékei azzal a feltétellel, hogy a korrozíó sebessége / a 21 napos átlag sebesség/ nem változik.

Az eredményeket grafikusán ábrázolják a 11, 12, 13, 14 sz. ábrák.

A réz kénérzékenysége nagy. Nem csak kénhidrogénre, hanem merkaptánokra is érzékenyebben reagál, mint az acél.

A kénhidrogén je lentősen megnöveli a korrozíó mértékét, pedig csak 0.001-0.003 % koncentrációban volt jelen a benzinben.

Sor- szám	Elvékonyodás 25° C-on				Elvékonyodás 50° C-on			
	vörös réz		acél		vörös réz		acél	
	21 nap	1 év	21 nap	1 év	21 nap	1 év	21 nap	1 év
1.	0.0019	0.033	0.0017	0.03	0.0034	0.06		
2.	0.0063	0.11	0.0040	0.07	0.0091	0.16	0.0057	0.1
3.	0.0165	0.29	0.0057	0.1	0.0342	0.6	0.0125	0.22
4.	0.0205	0.36	0.0079	0.14	0.0630	1.1	0.0171	0.3
5.	0.0119	0.21	0.0051	0.09	0.0285	0.5	0.0079	0.14
6.	0.0182	0.32	0.0063	0.11	0.0456	0.79	0.0137	0.24
7.	0.0359	0.62	0.0108	0.19	0.1127	1.96	0.0245	0.43
8.	0.1294	2.25	0.0422	0.73	0.1881	3.3	0.1041	1.81

Ugrásszerű növekedés a benzinnel együtt kondenzáló vízben van, mely nemcsak kénhidrogént, hanem egyéb ionokat is tartalmaz, / vas, ammonium, klorid, szulfid ionok / és emiatt az aluminium is kisebb korroziót szenved. Vizes oldatban meg vannak az elektrokémiai korrozió feltételei is, amelynek folytán a fémek pusztulása meggyorsul.

A 9. ábra hasonló hőmérsékletű szakaszai csak durván hasonlíthatók össze a 2 sz. táblázat megfelelő adataival. Ugyanis a 9. ábra görbéje olyan üzemi viszonyok melletti korroziót ábrázol, amikor a - már korábban említett - ammonia adagolás is folyt. Különbség még, hogy laboratóriumban nyugalomban lévő fagyadékokban játszódtak le a folyamatok szemben az üzemi körülmények többé-kevésbé erős áramlásaival.

Végül a laboratóriumi kísérleteknél a korrozió vagy csak tisztán benzines, vagy csak tisztán vizes oldatban ment végbe, addig a hűtőkben vegyesen volt egymás mellett víz és benzin. /A víz csak kisebb, 4-5%-át teszi ki a benzinnel. A víz itt inkább csak nedvesít, nem képez külön fázist./

A 11, 12, 13, 14. ábrákon a szaggatott vonallal húzott szakaszok az "lév" tengellyel 1 alkotott metszéspontjai a fentebb említett módon számított 1 éves korroziót adják meg mm.-ben.

Az 1. sorszámúak megfelelő görbét mérési bizonytalanságok miatt nem tüntettem fel. A hibalehetőség a kicsiny változások miatt elég nagy.

A réz lemeznél jól megfigyelhető, hogy az elágazó láncu merkapán nem képez védőréteget, csak amikor már a fém eldédása előrehaladt. Érdekes módon az elágazó láncu merkapánt tartalmazó benzin /szemben az egyenes láncu merkapánokkal/ elszíneződik. Először világos sárga, majd fokozatosan vörösbe megy át. Ekkor kezd kialakulni egy igen laza, ujjal könnyen eltávolítható lepedékszerű réteg.

Egyenes láncu merkeptének esetében ez a jelenség nem mutatkozott. /Dolgoztam n. buthyl merkeptánnal is, de kis mennyiség állt csak belőle rendelkezésemre, így rendszeresen nem használhattam./

Egyenes láncu merkeptének hatására a réz gyorsan színeződik és képez védőréteget. Ez a réteg egy külső, laza és egy belső viszonylag tömörebb rétegből áll. /25°C-on./ Különösen rézlemezen figyelhető meg ez a jelenség. Pár nap alatt a külső adszorpciós réteg eléri a 0.5 mm vastagságot és kb. 1 mm vastagságig növekszik.

50°C-on már nincsen kétféle réteg, hanem csak egy, az előzőknél szilárdabb.

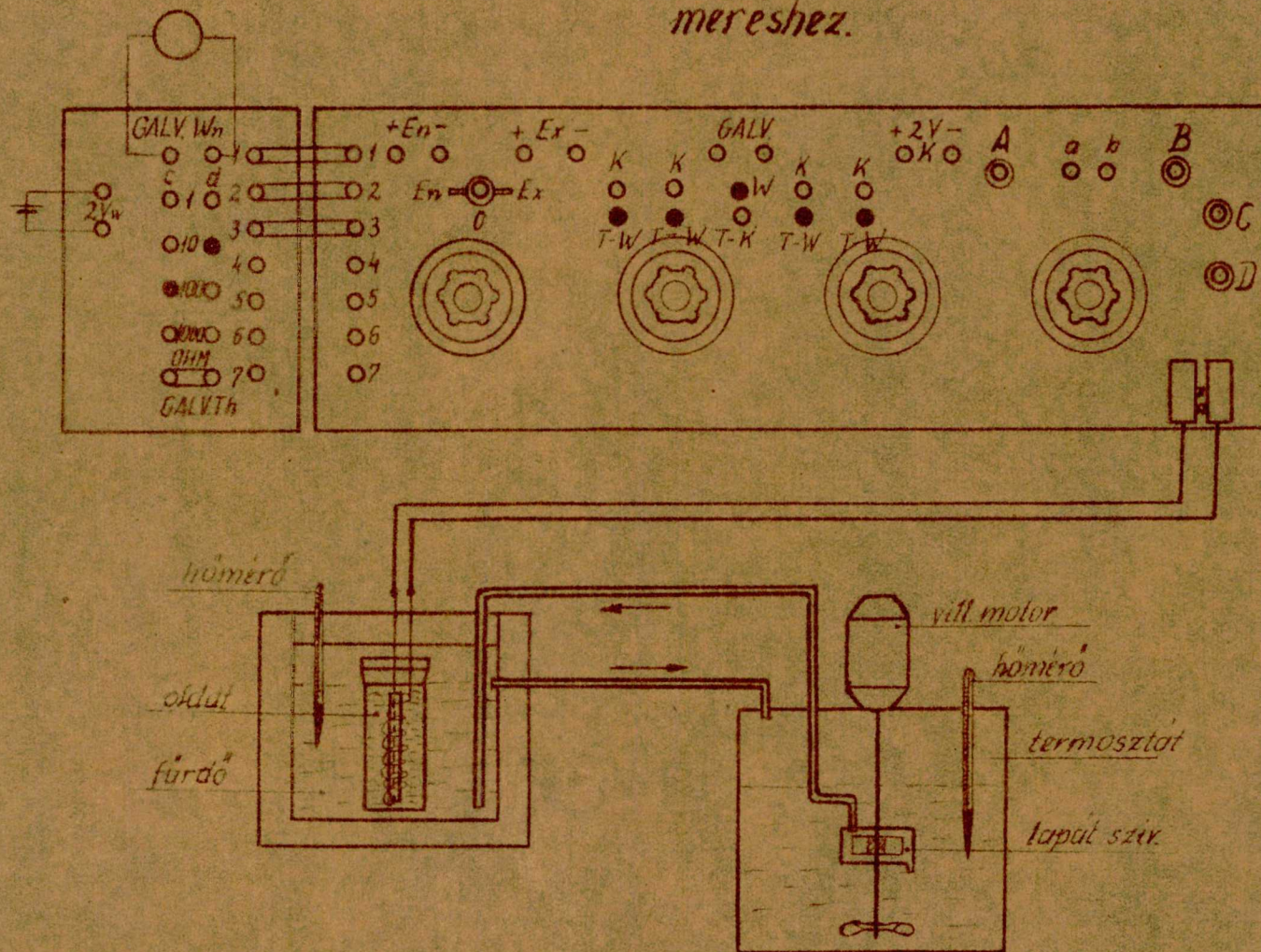
Mérések közben az állandó S koncentráció biztosítása végett folyamatosan cseréltem az oldatokat a dugón furt, zárható nyíláson keresztül.

A nyersbenzin 35°C-on kezdő forrtpontja a kéntelenítések alkalmával kb. 1-1.5 % veszteség mellett 45°C-ra emelkedett.

Az a nyersbenzin, amely eredeti állapotban, kéntelenítés nélkül került vizsgálat alá, 50°C-on bizonyos, egészen kicsiny nyomást létesített az üvegben, amely azonban enlítésre érdemes zavart nem okozott mérés közbe n.

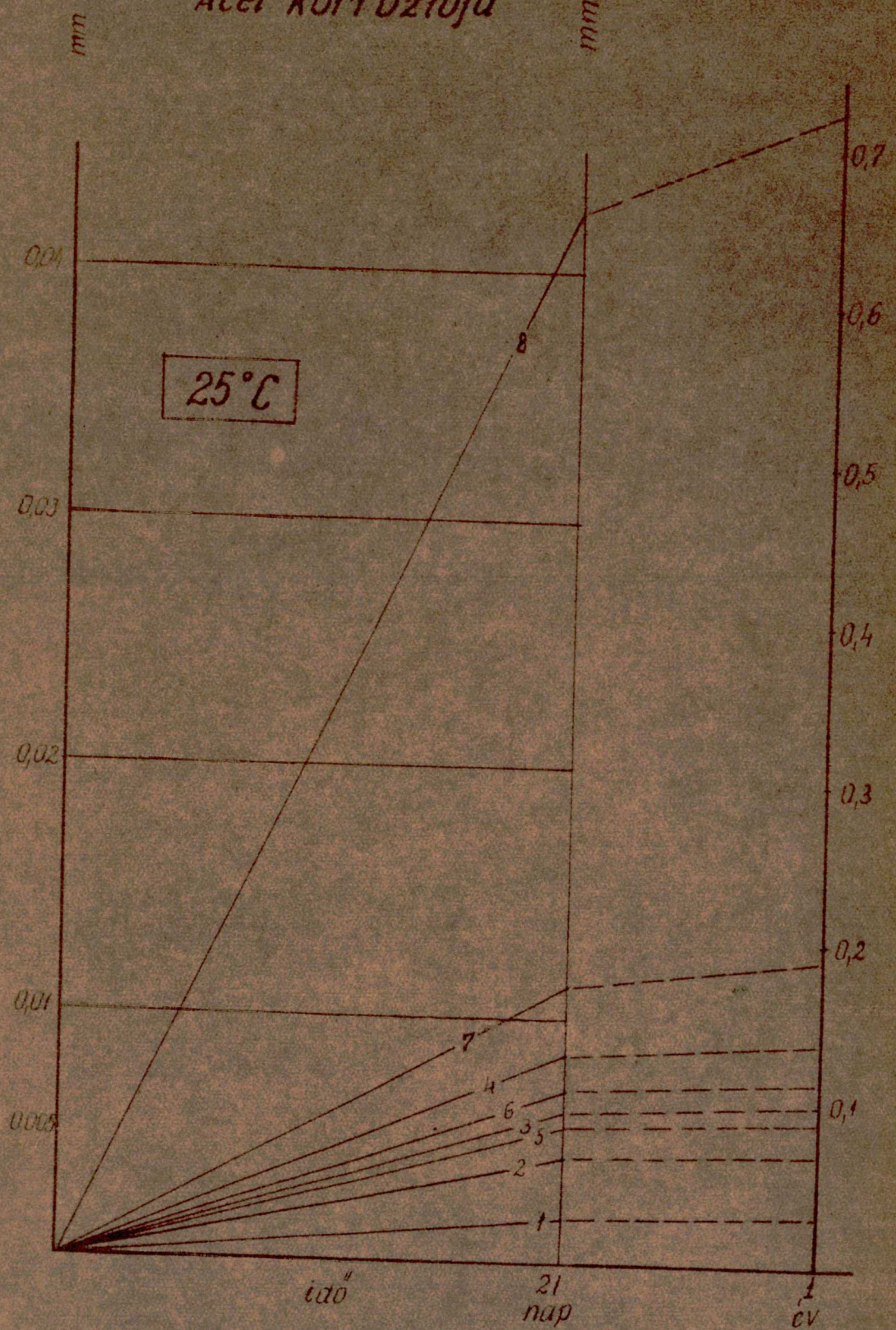
Az üvegből tekercsek végét célszerű dugaszokhoz ferrorasztani, és dugaszoló aljzattal, elhanyagolható ellenállású vezetővel csatlakozni a műszerhez. A szorításokkal megoldott érintkezések zavarhatnak. Ugyanis az ismétlődő szorításokkal deformálódnak / megtörnek, ellapulnak, e setleg eltörnek a huzalvégek / és mérési hiba forrásaivá válnak.

Kapcsolási ábra ellenállás méréshez.



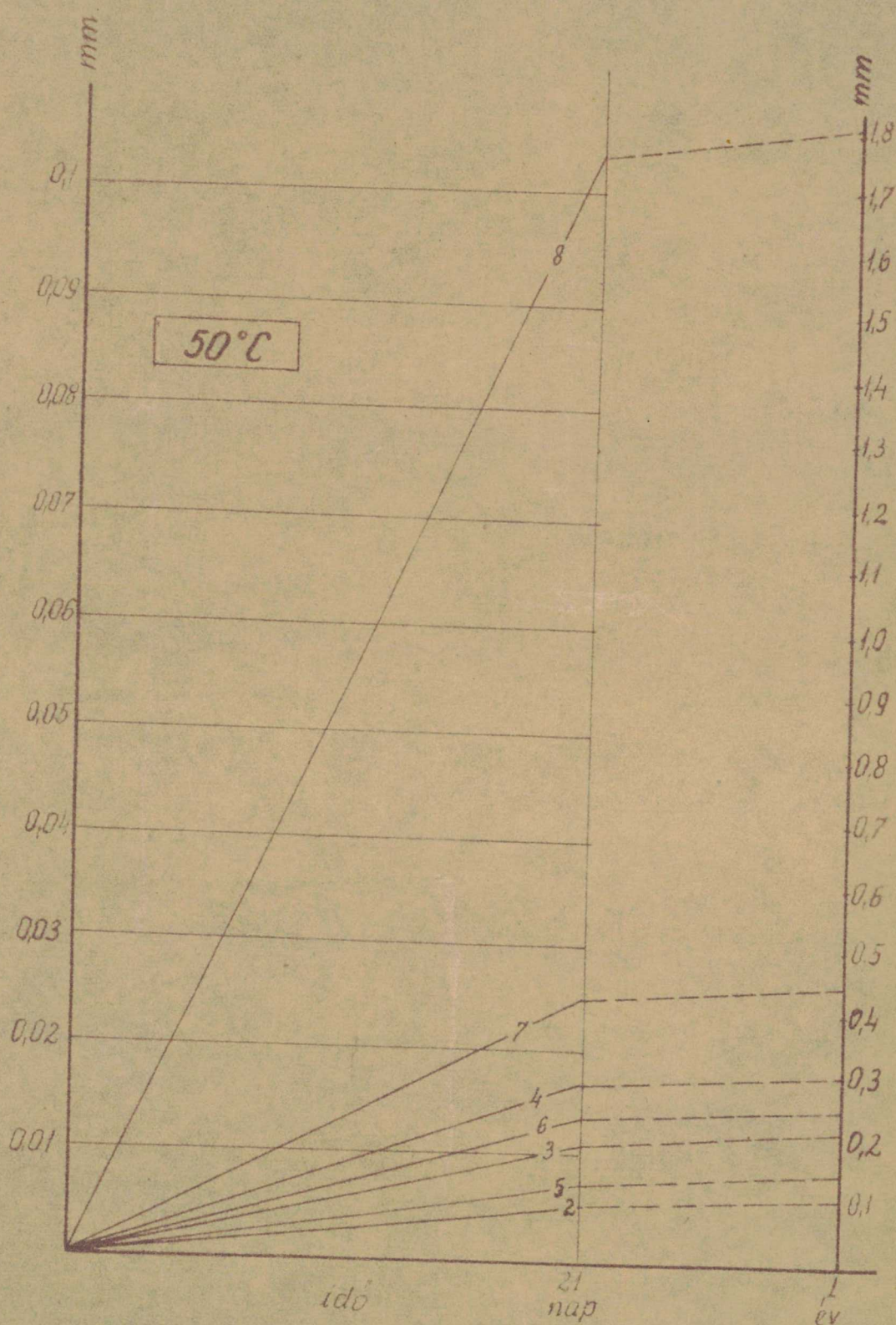
10. ábra

Acél korrozioja



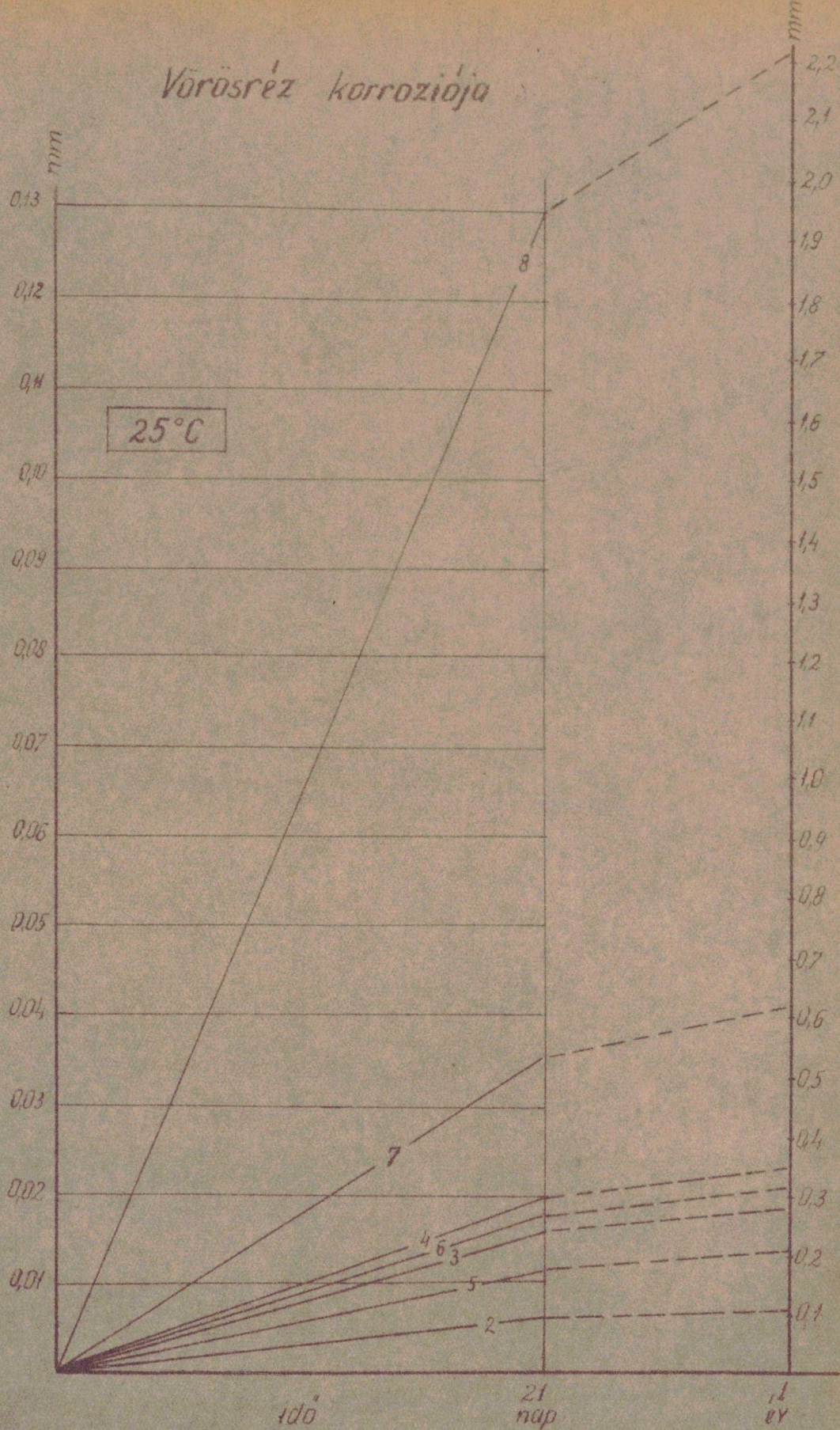
11. ábra

Acél korrozioja



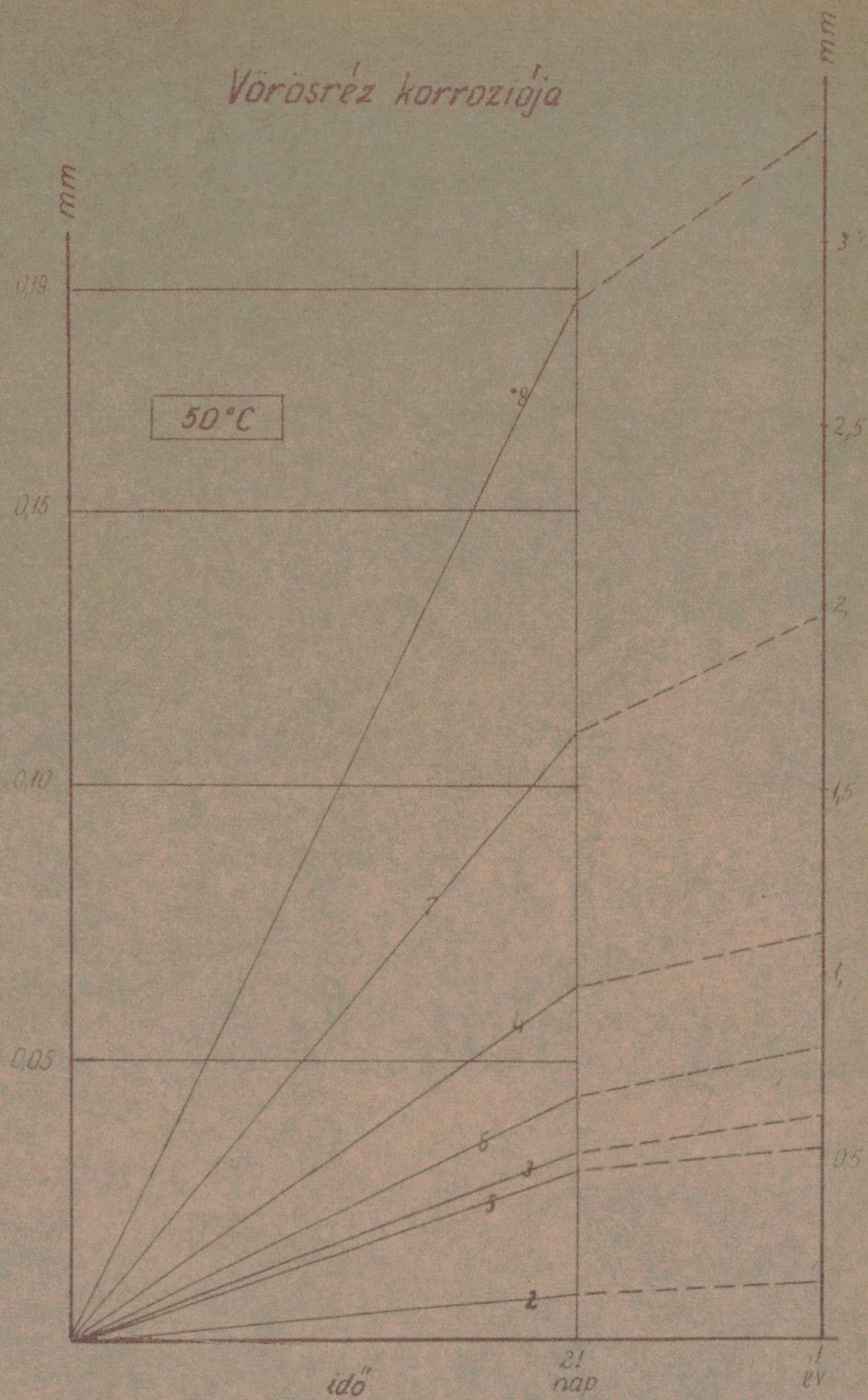
12. ábra

Vörösréz korrozioja



13. ábra

Vörösréz korrozója



14. ábra

LABORATÓRIUMI KÍSÉRLETEK E.M.E. MÉRÉSEKKEL.

Érdekes lenne tanulmányozni a kénvegyületeket tartalmazó, szénhidrogénekbe merülő fémlemezek e.m.e.-jének változásait a korrozíós folyamatok alatt. Tekintve, hogy olyan elektrolitot nem képeznek, amelyekbe a változásokat mérni lehetne, közvetett módszerhez folyamodtam. A fém lemezeket az eddigiekben felsorolt oldatok hatásának tettem ki és szabályos időközönként etilalkoholban, mint vezető poláros folyadékban mértem az e.m.e. változásokat.

Az eljárás részletesebben a következő:

Vörösréz, acél és aluminium lemezeket külön-külön üvegbe tettem. Az üvegekben az eddig használt oldatok voltak. Így lényegében minden fémot minden oldatban mértem, úgy, hogy 0, 10, 100, 1000 stb. percenként kiemeltem a lemezeket, megszárítottam és etilalkoholba mártva lemértem az e.m.e.-ket. /IX. ábra./ A rövid időt igénybevevő mérés után az alkoholtól megszárítva került újra vissza a lemezke az oldatba további korrozióra.

A méréseket dekádós kompenzátorral végeztem, mely igen érzékenyen tudta követni az e.m.e. változásokat.

Összehasonlító elektrodul telített kalomelektrodát használtam.

Természetesen nem várható, hogy e módszer hűen tükrözze a korrozíós folyamatokat, mert a lemezeket benzinből alkoholba téve alapvetően megváltoznak a feltételek.

Továbbá a levegőn oxidációnak van kitéve a lemez, alkoholban pedig adszorpciós folyamatok játszódhatnak le. Felületi feszültségben is jelentős különbség van a két folyadék között.

Ezek ellenére megkíséreltem a mérést. Az eredmények, ha pontatlan adatokkal is, de némi tájékoztatást és összefüggést mégis mutatnak a korrozíós viszonyok alakulásában. Felvilágosítást nyújt:

- 1./ a folyamat intenzitásának változására
- 2./ a védőréteg hatására

Az e.m.e. mérési adatok nem írják le pontosan, egyértelműen a korrozíós folyamatokat, de nincsenek ellentétbe n az ohmikus ellenállásokkal mért eredményekkel, sőt bizonyos összefüggés látszik a kettő között.

Az I-VIII. ábrák a Cu, Fe, Al lemezek idő /perc/-potenciál / mV / görbéit tüntetik fel. A mérés 30.000 percig tartott.

A = alapbenzin.

Az ábrákon a merkaprán %-ok a merkaprán kötésben szereplő S %-okra vonatkoznak.

Az Al minden oldatban többé-kevésbé erős passzíválódást mutat 1000 perc elteltéig. Utána a II, III. és VI. ábra görbéit kivéve emelkedni kezd a potenciál. E görbéknél az eltérést nem tudom magyarázni.

A réznél a potenciál az oldat növekvő agresszivitásával szintén nő. A csökkenések valószínűleg a képződő revertegek átmeneti védő hatásaival függnek össze.

A Fe-nél az eleinte jelentkező passzíválódást erős potenciál növekedés követi.

A VIII. ábra réz görbéjénél várható lett volna /tekintve , hogy a legagresszívabb oldatba merül/ a potenciál erős növekedése, ami nem következett be. Aránylag egyenletes sebességgel mutatkozik a korrozio.

Ebben az oldatban az Al is jól észrevehető korroziót szenvedett. Ezért a görbe lefutásának jobban különbözni kellene az előző, Al-ra nem agresszív oldatokban talált görbétől.

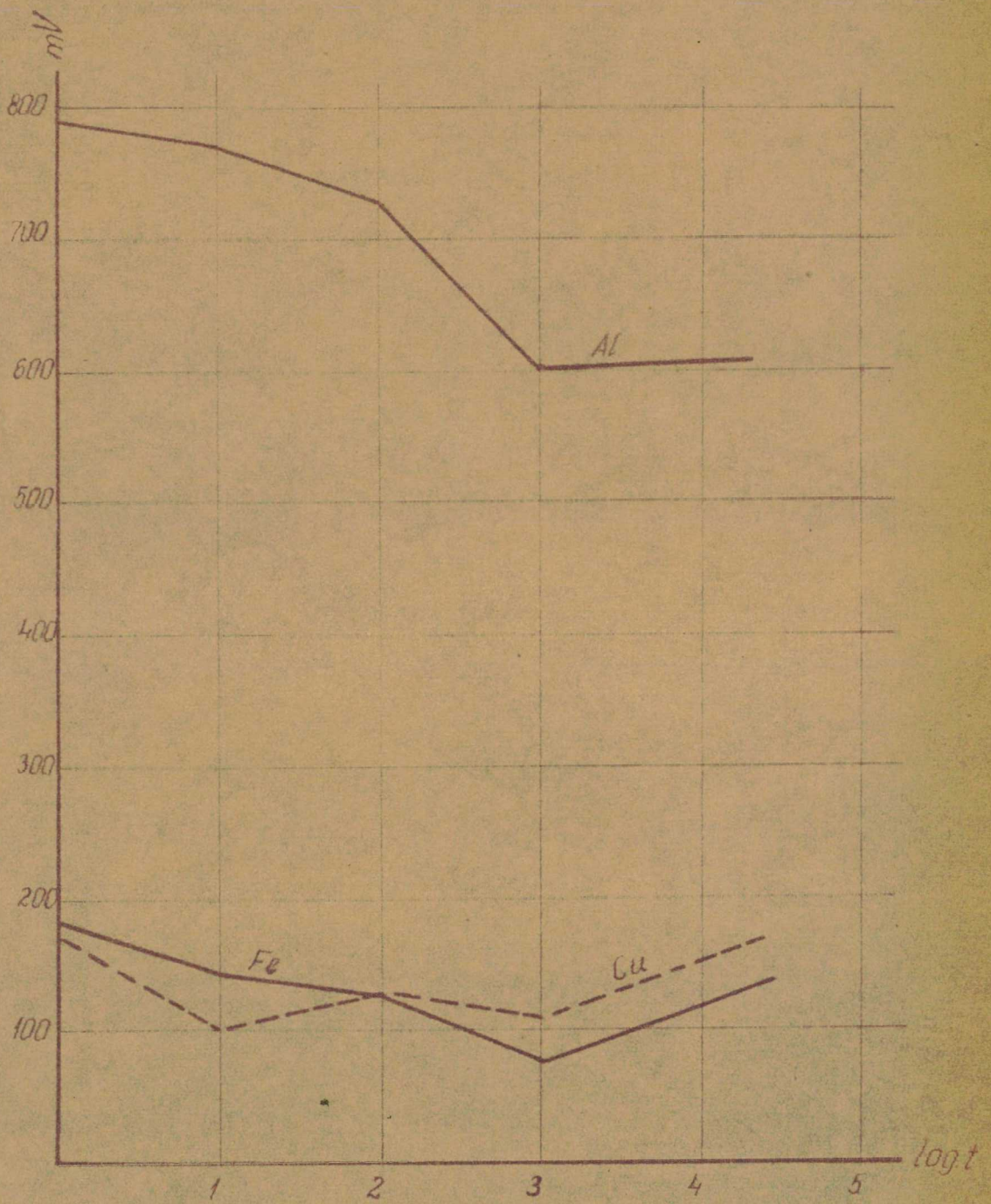
A rézlemezeken szemmel is jól megfigyelhető rétegek jelentős hatással nem voltak a potenciál változásokra, annak jeléül, hogy számottevő védőhatást nem fejtettek ki.

Összehasonlíthatóság miatt a vízfázisban korrodált lemezeket is alkehelben mértem le.

Meg kell jegyezni, hogy alkehelbe mártva a lemezke potenciálja nem volt azonnal stabil, hanem kb. 1-2 perc elteltével állt be egy értékre. De még ez az érték sem volt stabil, azonban jelentősen már nem változott.

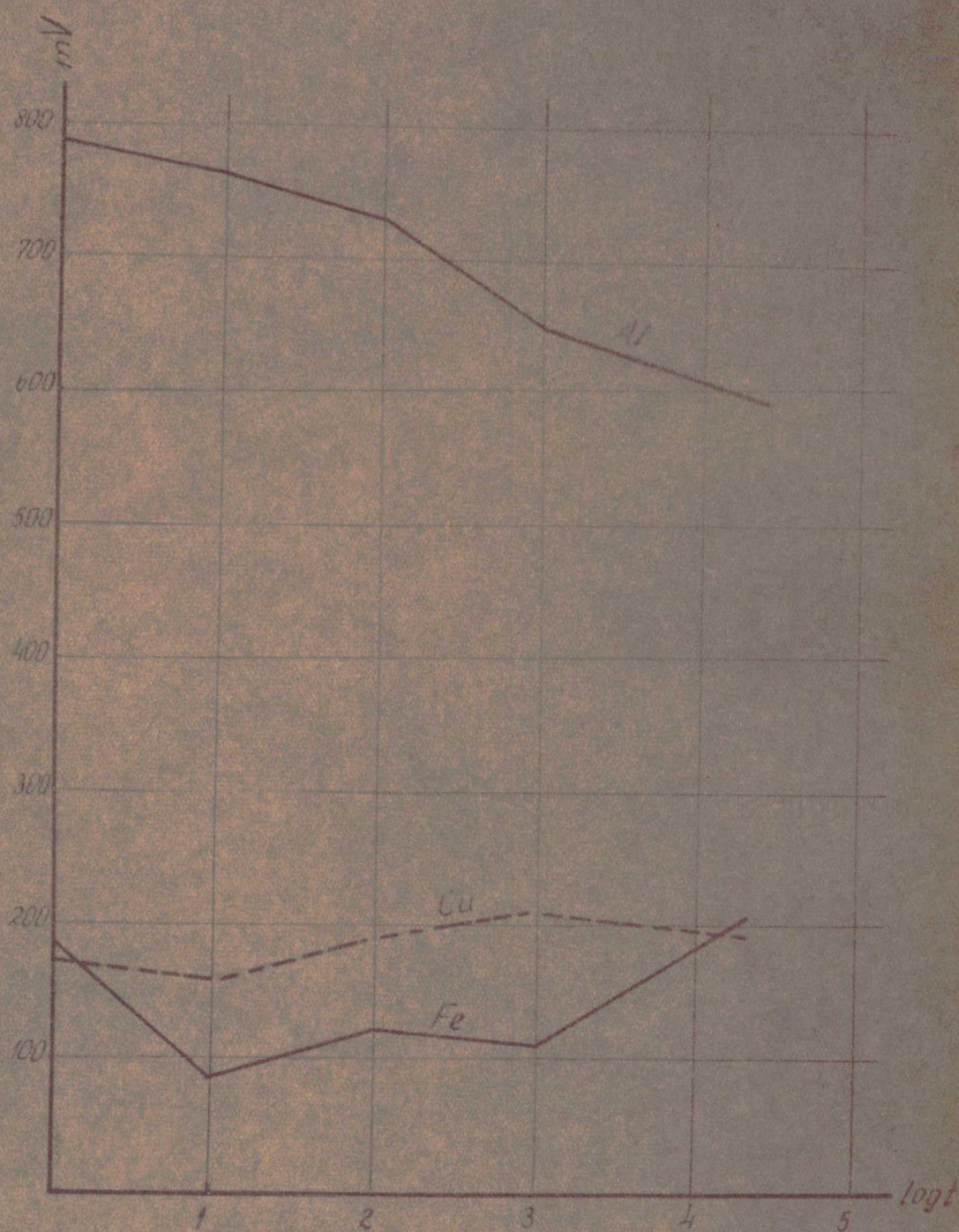
Még egyszer hangsúlyoznem kell, hogy az ilyen módon mért e.m.e. változások csak durva tájékoztatásul szolgálhatnak. A végbemenő folyamatokra ezekből pontos következtetéseket nem vonhatunk le.

A



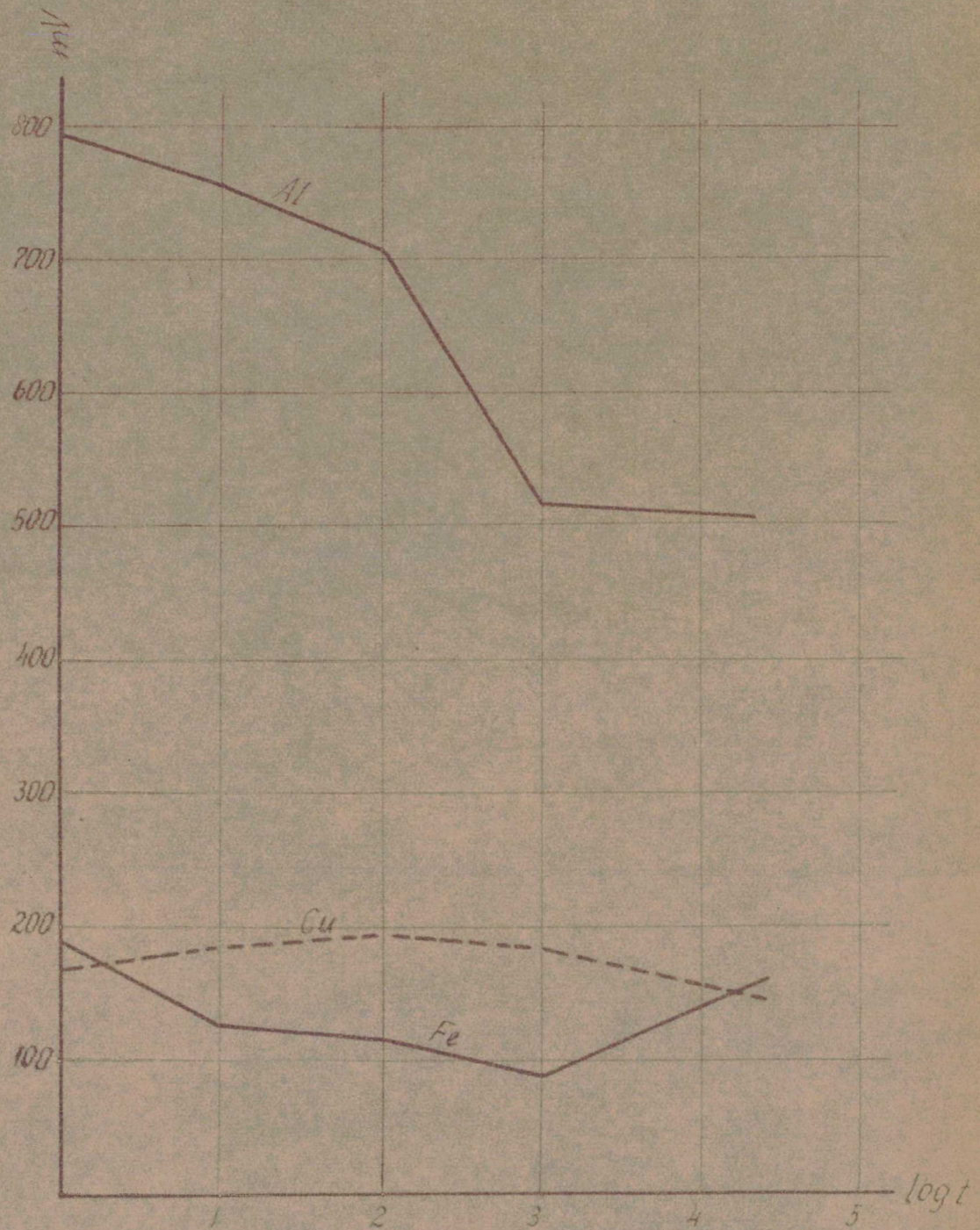
I. ábra.

A+0,002% tertier bulhíl merk.



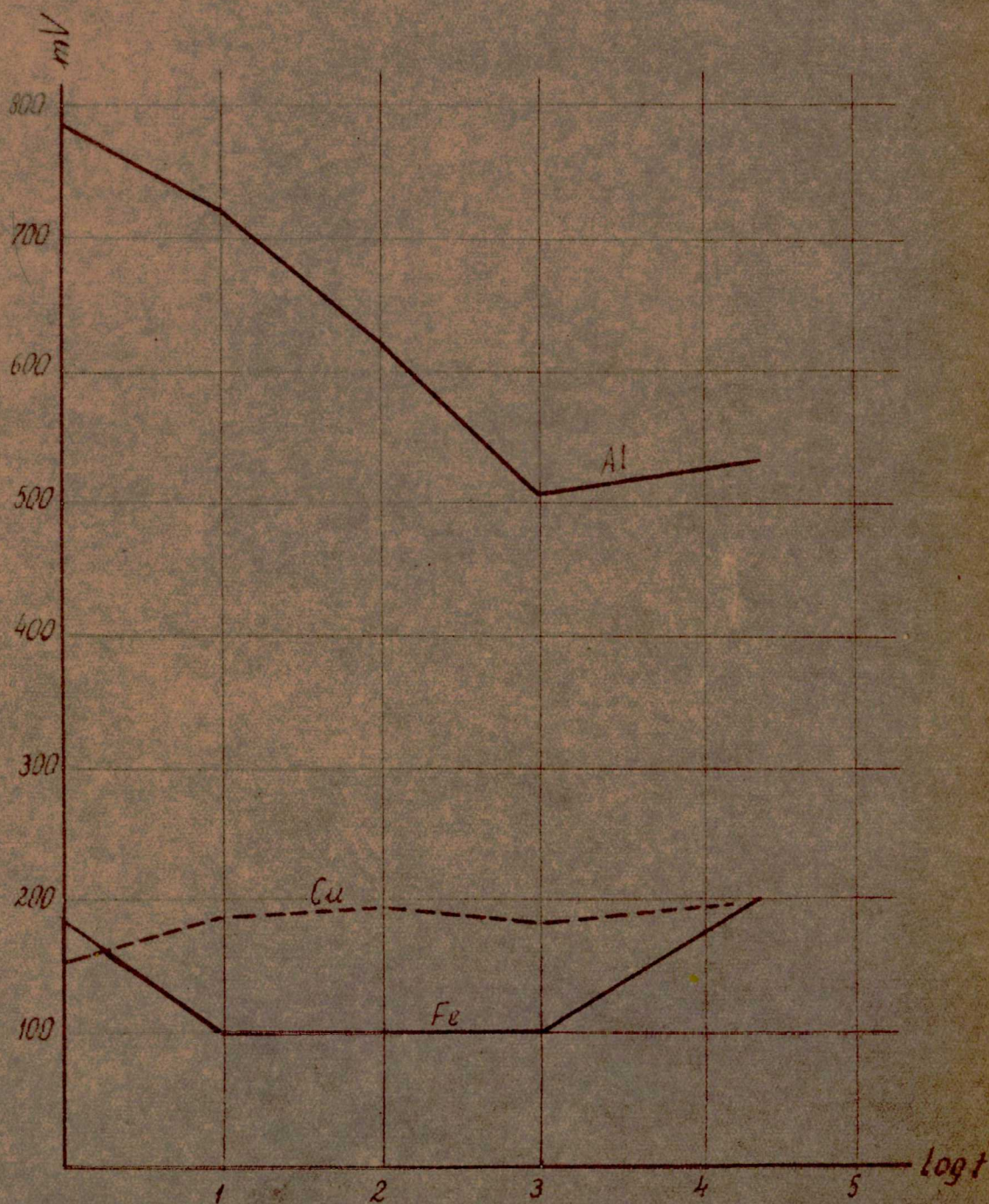
II. ábra

A+0,02% tertier buthil merk.



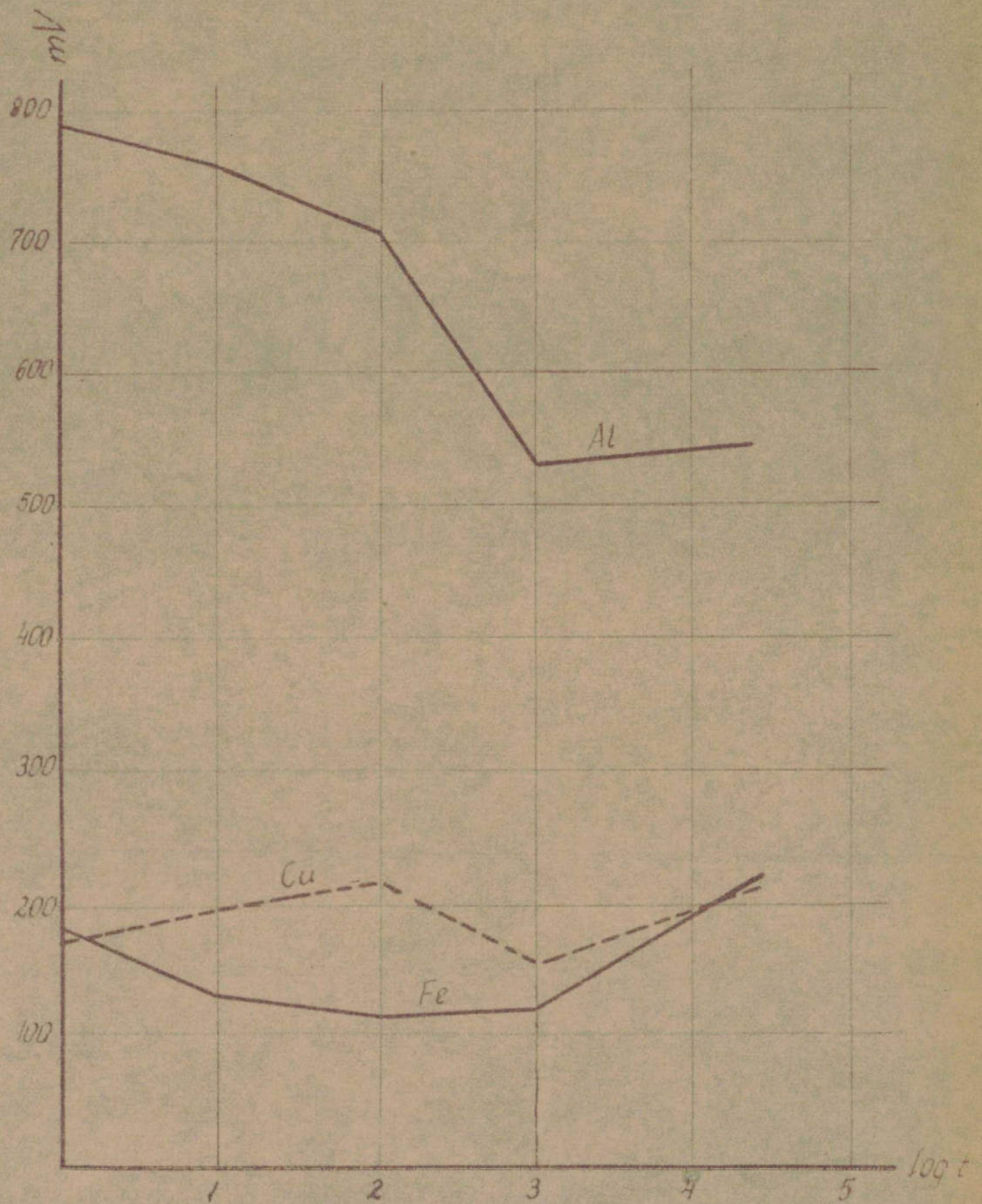
III. ábra

A+0,2% lertier bulhil merk.



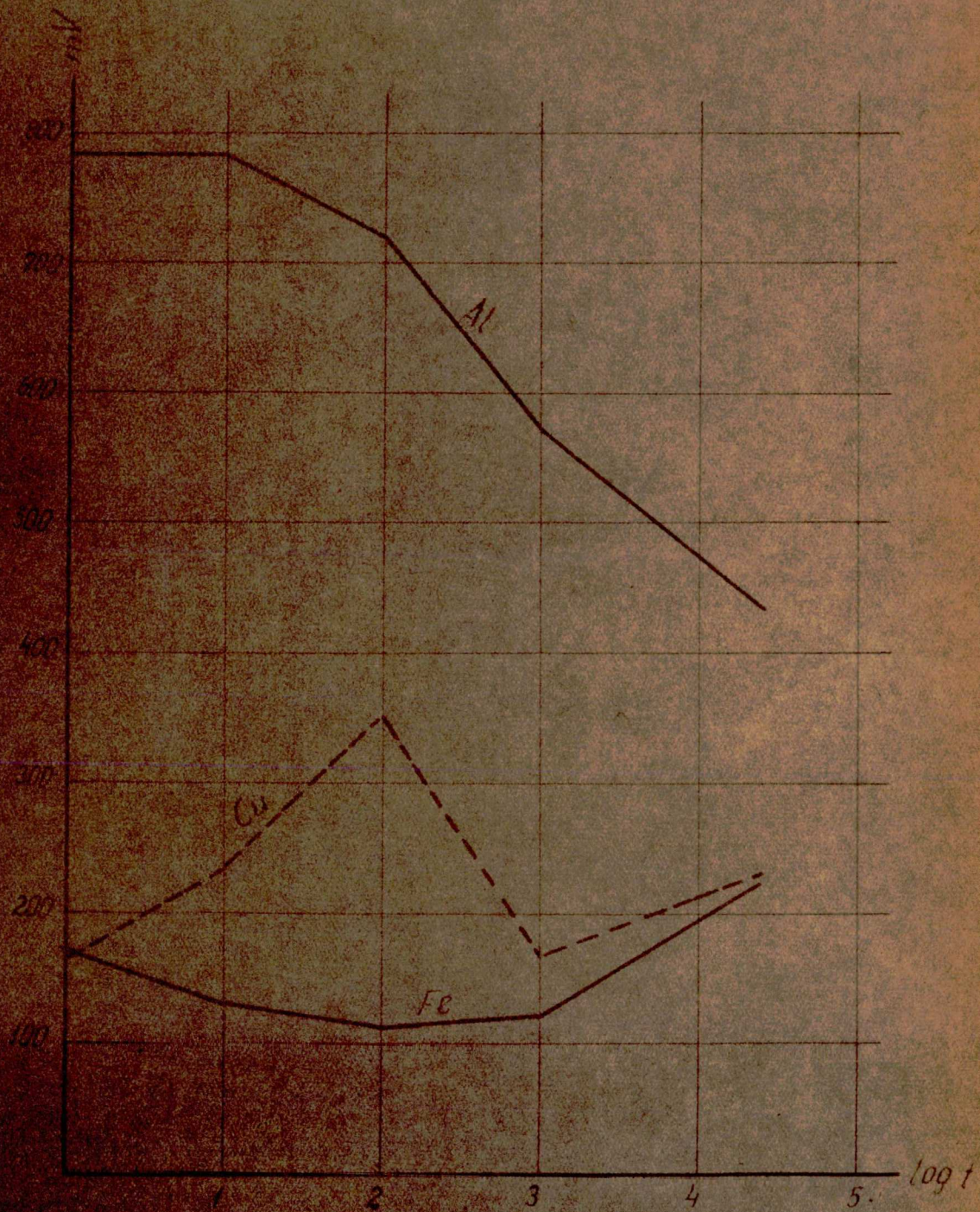
IV. ábra

A + 0,02% n. octhyl merk.



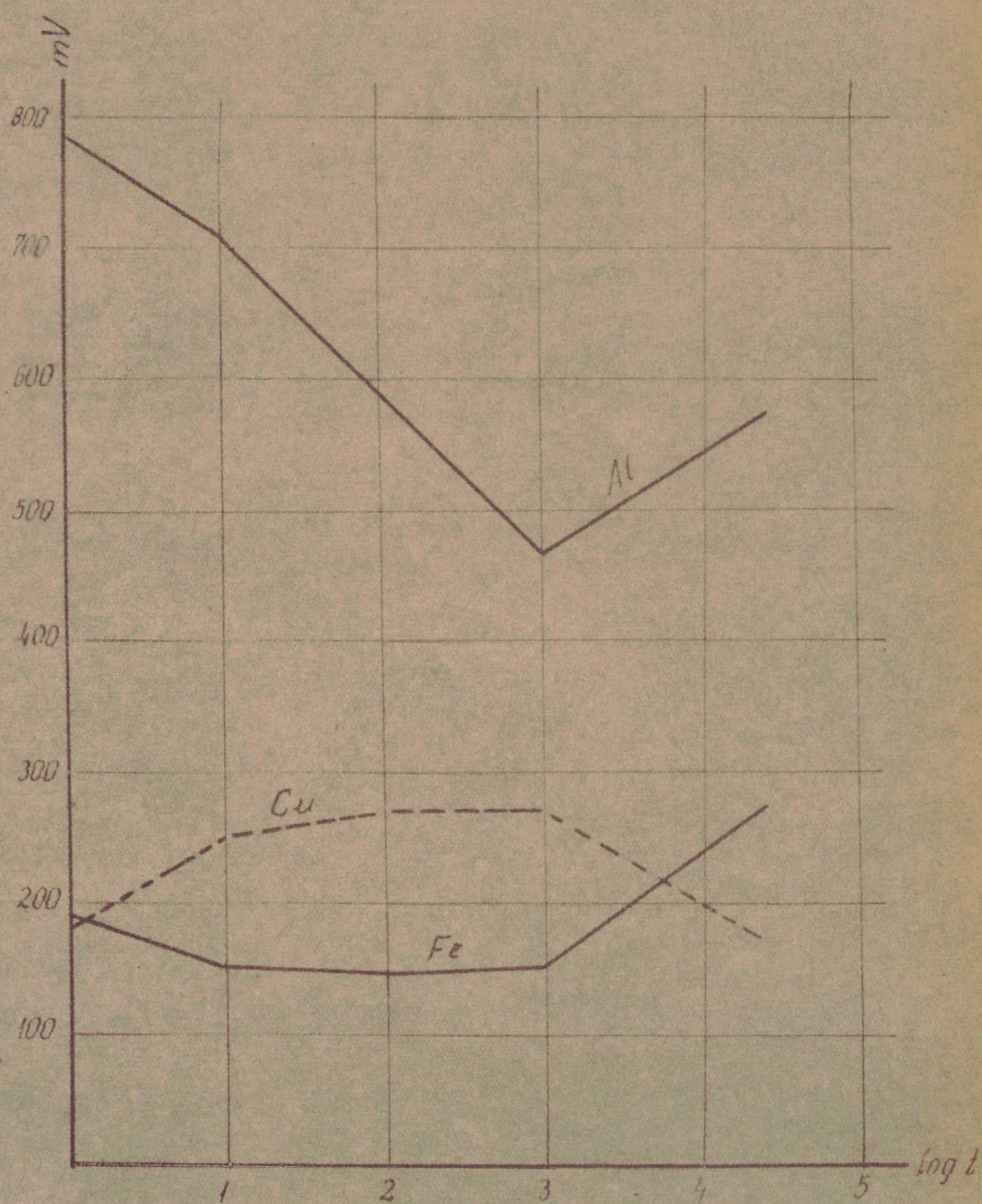
V. ábra

Al 0,2% n. octhyl merk.



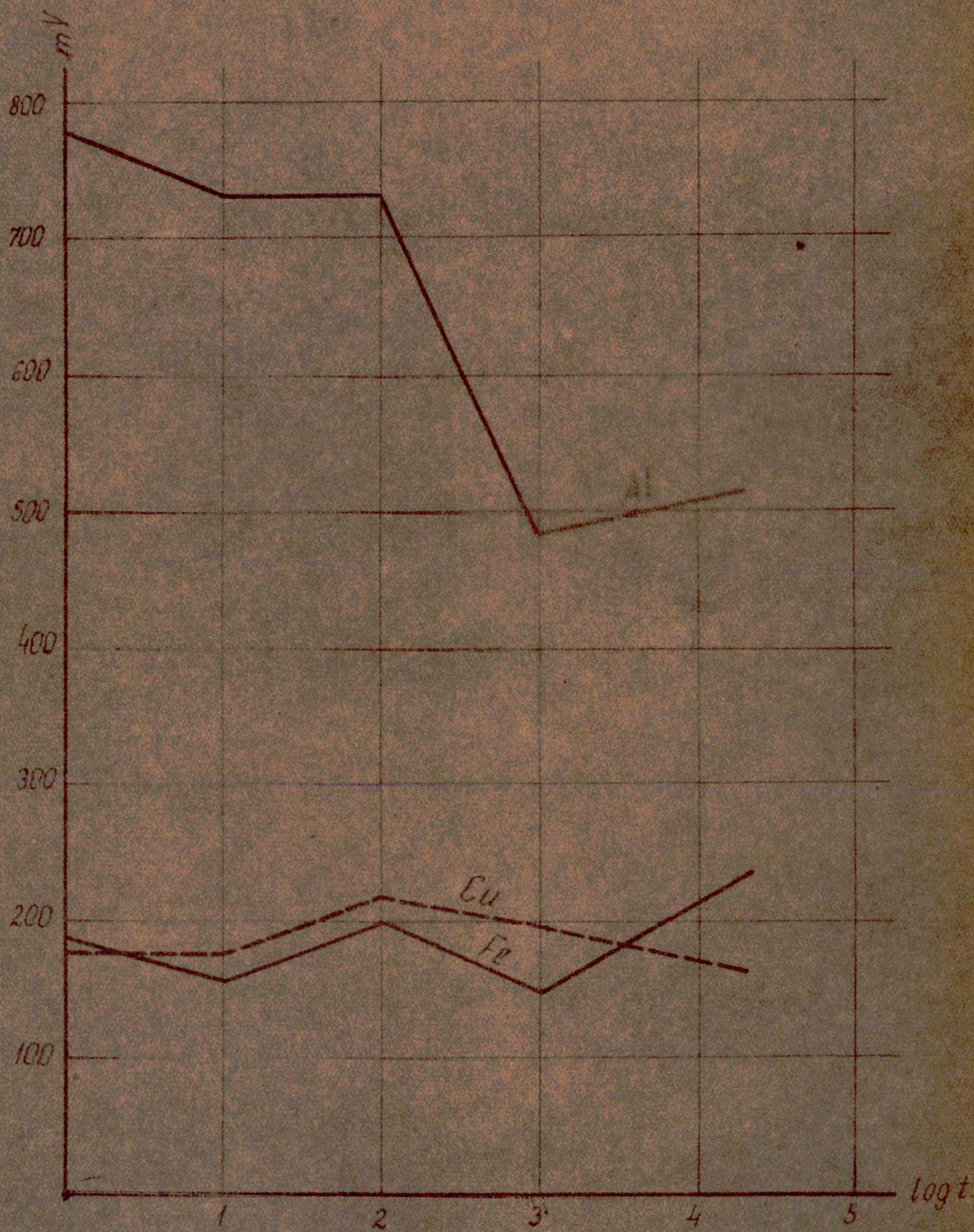
VI ábra

Dyersbenzin



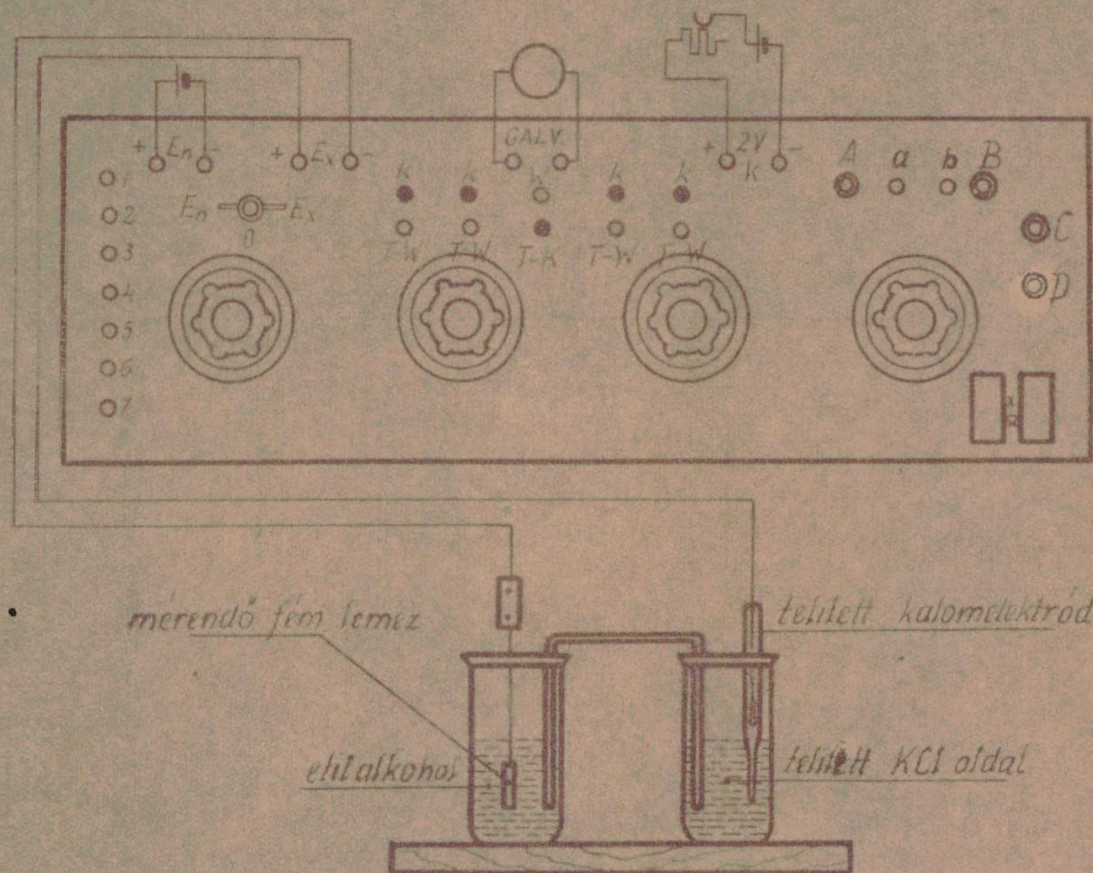
VII. ábra

Benzinnel együtt kondenzáló víz.



VIII. ábra

Kapcsolási ábra eme. méréshez.



IX. ábra

ÁLTALÁBAN A KORROZIÓVÉDELEMRŐL.

A kénvegyületek fémekre vonatkozó korrozíójának nagy műszaki jelentősége van. A szerkezeti anyag korrozíójának mértékét egyedül a kén tartalom nagysága nem határozza meg, hanem a kén kötőmódja és a termék kémiai jellege játszik döntő szerepet a korrozíós folyamatoknál.

A korrozio okaiból és a korrozio folyamatok kinetikájából fontos következtetéseket lehet levonni a védelmi rendszabályok foganatosítása számára. Utóbbiak kiterjedhetnek: 1. a támadó közegre, 2. a szerkezeti anyagra és 3. magára a korrozio reakcióra.

Klas és Steinrath¹⁰ az 1. és 3. pontok alatt említett védelmi rendszabályokat aktív korroziovédelemnek és a 2. pont alatt említetteket passzív korroziovédelemnek nevezik. Aktív korroziovédelmen tehát azokat a rendszabályokat értjük, amelyek magába a korrozio folyamatba aktív módon avatkoznak bele.

1. ponthoz: A támadó közeg befolyá selásával gyakorolt korroziovédelem esetében főleg a közeg különösen agresszív alkotó részeinek eltávolításáról van szó.

További lehetőséget jelent az olyan különleges vegyszereknek, úgynevezett inhibitoroknak a közeghez adása, amelyek fémmel fedőréteg keletkezését, vagy a korrozio gátló rétegek kiválasztását mozdítják elő.

3. ponthoz: Minthogy a korrozio folyamatok esetében legtöbbször elektrokémiai folyamatokról van szó, fennáll annak a lehetősége, hogy a védelemben részesítendő szerkezeti anyagot egy mesterségesen létesített villamos elembe katódnak kapcsoljuk és ezzel a korrozio megakadályozzuk. Az ilyen védelem megvalósításának előfeltétele valamely jól vezető elektrolit jelenléte, valamint annak a lehetősége,

hogy a szükséges katód-áramsűrűséget egy kevésbé nemes fémből / például magnéziumból, vagy cinkből/ készült ellenelektrodával, vagy valamely megfelelő idegen árammal terhelt, megtámadhatatlan ellenelektroda beépítésével érjük el.

2. ponthoz: A legjobb és legbiztosabb korrozív védelem úgy érhető el, hogy magán a szerkezeti anyagon állítunk elő passzív rétegeket, vagy legalább is védőrétegeket. Ahhoz, hogy ilyen rétegek egyenletesen, eléggé tömören és tapadóan alakulhassanak ki, a szerkezeti anyag felületének kifogástalannak kell lennie. Ezért már a szerkezeti anyag olvasztása, öntése és további megmunkálása alkalmával minden rendszabályt fogantatni kell ennek a feltételnek a teljesítése céljából. Különösen el kell kerülni a felület talaságos mértékű feldurvalását, minthogy a korroziónál gyengébb, ennél kisebb a tényleges felület.

Bizonyos fémeket a védőrétegek képzésére való különleges hajlamuk jellemez. Ezeket a tulajdonságokat rendszerint akkor is megtartják, ha azokat más fémekkel ötvözik. Ezt a lehetőséget a korrozíóálló ötvözetek kikisérletezésével és előállításaival messzesemenőleg hasznosítják. Ilyen esetekben is előnyös, ha a passzív, vagy védőrétegek a támadó közeg hatása következtében jönnek létre és azok megsérülése esetén újszólván maguktól ujulnak meg.

Ha kifogástalan szerkezeti anyagok állnak rendelkezésre, akkor ezek a korrozíótól kielégítően azzal is óvhatók, hogy a természettől fogva adott védőrétegeket kémiai, vagy elektrokémiai reakciókkal megerősítjük, vagy az ilyen rétegekbe további olyan anyagokat viszünk be, amelyek megjavítják a rétegek korrozívvédelmi tulajdonságait.

Az ilyen folyamatokban az alapfém mivolta befolyásolja a rétegek képződést és ezért az ilyen jellegű

eljárások alkalmazása függ az alapfém nivoltától. A legismertebb idetartozó eljárások a foszfátózás és a kromátózás. Az elektrokémiai felületi kezelések közül az alumíniumnak és ötvözeteinek anódikus oxidációja a legismertebb.

További védelmi lehetőséget nyújt bevonatok felvitele. Ezek képezhetők fémekből, továbbá nemfémes szervetlen, vagy szerves anyagokból. A fémes bevonatok éppen fémes jellegük folytán különböző előnyökkel bírnak.

Az ásványolajfinomító üzemekben és az ásványolaj- és földgáz alapú vegyitermékeket feldolgozó telepeken olyan "bűvös fém" - amely megtestesíti a kívánt minőségi szilárdságot, korrozioállóságot, költséget és gyártást - még mindig nincs. A kohászat és a gyártástechnológia terén elért fejlődés ellenére a finomító üzem tervezőnek az anyagokat továbbra is az ismert acélötvözetek közül kell kiválasztania. A berendezés tervezésekor számításba kell venni az összes meghibásodási lehetőséget, beleértve a helytelen üzemeltetés lehetőségét, az ismeretlen eljárási változatokat és az elkerülhetetlen véletlen körülményeket.

Az olaj és petrokémiai folyamatokhoz való berendezések legtöbb alkatrésze acél. Ez még mindig a legolcsóbb anyag, amely a gyártáshoz és üzemeltetéshez kívánt minőségnek megfelel.

A folyamatokban résztvevő berendezésekhez használt fémek kiválasztásának kiinduló pontjai a szabványok, amelyeket több éves tapasztalatokra építenek és amelyek a legjobb felhalmozott ismert anyagot képviselik. Jellegzetesek ezen szabványok közül az American Society for Testing Materials /ASTM -Amerikai Anyagvizsgálati Társaság/ által kidolgozott specifikációk.⁹ Ezek a gyártó, felhasználó és egyéb általános érdekelttségű területek,ugymint a biztonsági szabályzatok és a biztosítók összesített ismeretanyagát képviselik .

Az összes felhasznált acél különleges követelményeire látszik kielégíteni:

A szénacél a megmunkált termékek közül a legolcsóbb és legsekélydalabb.

A nikkelacélokat különlegesen alacsony hőmérsékletű üzemhez használják.

A kromacélok 10 % feletti Cr tartalommal igen jó szerkezeti anyagok magas hőmérséklet és kéntartalom mellett - korroziós kutatásokkal foglalkozó szakemberek szerint.

Az alumínium kitűnő ellenállását a kénvegyületekkel szemben egyelőre még nehezen lehet hasznosítani. Mechanikai tulajdonságainál fogva önmagában sok szilárdsági feltételt nem tud kielégíteni, más fémekkel érintkezve viszont erősen korrodeál. Egy alkalmas Al-ötvözet alapvető haladást jelentene a kénvegyületek korrozióvédelmének.

Ez eddigi fémek, illetve ötvözetek azok voltak, amelyeket általában ajánl az idevenatkozó irodalom. Természetesen számos más ötvözet van használatban, amelynek a felsorolása itt nem cél.

A korrozióinak neutralizátorok és inhibitorok segítségével történő mérséklése a gyakorlatban elfogadott eljárások.

Az alkalmazott neutralizátorok rendszerint: márvány, szóda, ammónia, mész és egy sereg, különlegesen a célra készült segédanyag.

Sok korroziós probléma gazdaságosan úgy oldható meg, hogy neutralizátorokat és inhibitorokat kombinációban alkalmaznak.

A fémképző inhibitorok alkalmazásának határozott hőmérsékleti korlátai és pH-igényei vannak, amelyek az inhibitor beadagolása mellett gyakran ammónia beadagolást is megkövetelnek.

KORROZIO KIMUTATÁSA ÜZEM KÖZBEN.

Az elajipari berendezések korroziójának vizsgálatára háromféle eljárás volt ismeretes és használatos. Ezek a következők: a berendezések megfigyelése, a kifolyó folyadékok tartalmának analitikai ellenőrzése és a korroziós kuponok használata. A modern és bonyolult lepárló-üzemekben mindinkább jelentkeznek e módszerek korlátai és hibái, és mindinkább szükség van jobb módszerekre.

A jó korrozió kimutatás követelményei: Elsősorban az eljárás olyan legyen, hogy a korroziót a működésben lévő készüléken is kimutassa, úgyhogy a biztonsági intézkedések, valamint az üzemi paraméterek megváltoztatása által gyakorolt hatás működés közben is kiértékelhető legyen.

Másodszor az eljárás gyorsan legyen, hogy a sürgős problémákat késedele nélkül meg lehessen oldani, és ne kelljen hosszadalmas és költséges kísérletezéshez folyamodni.

Harmadszor az eljárás pontos és reprodukálható legyen, hogy biztosak lehessünk afelől, hogy az eljárás által szolgáltatott adatok valóban megfelelnek a mérési ponton fellépő, valóságos korroziós sebességnek.

Negyedszor az eljárás érzékeny legyen, hogy a lassu korroziós folyamatok is mérhetővé váljanak nem túl hosszú idő alatt és hogy kis változások is kimutathatók legyenek.

Végül a mérésnek semmiképpen sem szabad zavarnia az üzem rendes működését.

E szigorú feltételeknek - a már külföldön eléggé elterjedten /noha csak 1958-ban vezették be/ használt konduktemetrikus mérési módszer teljesen megfelel.^{11.}

A mérés alapelve. Az elektromos ellenállásos módszerben a korroziót szenvedő próbadarab, egy csík, vagy huzal /szonda/ a vizsgált fémből. A próbadarab elektromos ellenállását mérik. Ha a próbadarab korroziót szenved, vékonyabb lesz és elektromos ellenállása megnő. Ebből a növekedésből ki lehet számítani a korrozió okozta fémvesztést.

Általában a korroziótermékek gyenge elektromos vezetők a fémhez viszonyítva. A vezetőképességük így rendszerint elhanyagolható. Ezért nem kell a korroziótermékeket letisztítani.

Az elektromos ellenállásokat pontosan lehet összehasonlítani és így kis ellenállás változásokat, következésképpen igen kicsi mértékű korroziót is észlelni lehet. A módszer előnyeit az alábbiakban sorolom fel:

1./ A korroziós szondák a korrozió folyamatát nyomon tudják követni mialatt a próbadarab még a korrozív áramban van. A próbadarabot nem kell kivenni, vagy bármilyen módon megzavarni, kivéve azt a csekély villamosáramot, amely a mérések ideje alatt halad át rajta.

2./ Ki lehet mutatni a korrozivitás váratlan fokozódását és azonnali lépéseket lehet tenni a berendezés védelme érdekében.

3./ Tanulmányozni lehet az adott berendezésben a művelet változó tényezőinek és az anyagáram összetételének az anyagáram korrozivitására gyakorolt hatását.

4./ A korrozió enyhítésére szolgáló műveleteket, pl. az inhibitor befe cskendezést, vagy közönbösítést úgy lehet szabályozni, hogy elősegítsen védelmet biztosítani a legkisebb költséggel.

A villamos ellenállásmérések tulajdonképpen nem helyettesítik teljesen a hagyományos súlyvesztésen alapuló módszereket. A súlyvesztés mérésének módszere

alkalmas a nagyobb időszakok után észlelhető átlagos korrozio meghatározására. Ha még metallográfiai-és felületvizsgálatokkal is kiegészítik, a súlyvesztesség módszere teljes képet ad minden lehetséges korroziv hatásról, akár a próbadarab felületén jelentkezik ez, akár a belsőjében. A lyukkorroziót és szemcseközi korroziót fel lehet becsülni.

Az új villamos ellenállásos módszer kiegészíti a hagyományos korroziós vizsgálatokat azzal, hogy mérni tudja az ún. "pillanatnyi" korrozivitásokat.

A korroziós szonda elhelyezésére legalkalmasabb pontokat a berendezés és a művelet természete szabja meg. A szondáknak az alkalmas módon elhelyezett mérőkészülékekkel való összekötésére kábeleket használnak. A mérőkészülék rendszerint egy hődozható doboz, amelyet a bennelévő telepek működtetnek. Kapcsolhatók hálózati, vagy kombinált hálózati-telepes készülékek is.

A mérőkészülék lényegében egy energiaforrásból, egy Kelvin, vagy Wheatstone ellenálláshidből, kapcsolókból, egy potencióméterből és nullfeszültség beállítóból áll.

Részletes leírás a Petroleum Refiner 37.köt. 7.sz. 107-110 oldal.

A konduktometrikus mérési módszer a fent vázolt előnyeivel fogva megérdemelné, hogy a hazai finomítók által is kipróbálásra, ill. bevezetésre kerüljön.

IRODALOM.

- 1./ Grundlagen der korrosion und des korrosionsschutzes.
Erdöl und Kohle. 1957. Nr. 11 p 773-777.
- 2./ M. Pourbaix, Belga Korroziókatatási Központ 9.sz.
műszaki jelentése, 1 oldal /1953/, 11.sz. műszaki
jelentés 1 oldal /1953/; Ossature metallique 18,47,
98, 581/1953/. Werkstoffe u. Korrosion 5,433,
/1954/; Korrosion Nr. 8, S.9 Weinheim 1955.
- 3./ C.Wagner és munkatársai a következő műben: H.Fischer,
K. Hauffe és N.Wiederholt, Passivierende Filme und
Deckschichten. Aulschichten, Berlin 1956.
- 4./ W. Feitknecht, Korrosion Nr. 8, S.35. Weinheim
1955. Werkstoffe u. Korrosion 6, 15 /1955/.
- 5./ G.V. Akimov: A fémek korroziójának elmélete és
vizsgálatának módszerei.
- 6./ Légrédi - Salusinszky : Ásványolajtermékek kéntele-
nitése. MÁFKI 62. kiadvány 1953.
- 7./ Pap Géza : Ásványolajtermékek finomítása.
- 8./ Szepesváry - Kerényi: Tűzműzi benzinpárlatok kén-
és merkaptántartalmának vizsgálata. Kísérletek a
merkaptánok eltávolítására. MÁFKI kiadvány /1957/.
- 9./ John J. B. Rutherford: Choosing Metals for the
Refinery. Petroleum Processing New-York
1956. december, 52-56 oldal.

- 10./ H.Klaus u.H. Steinrath; Die Korrosion des Eisens und ihre Verhütung, Düsseldorf 1956.
- 11./ Dravnieks, Freedman: Elektrikal Probe s Monitor Corrosion. Petroleum Refiner 37.köt. 7.sz. Houston /Texas/ 1958. julius. 107-110 oldal. Elektrikal Resistance Method Speeds... Monitoring Refinery Corrosion. Petr.Magr. Dallas 1958 junius. C 42 - C 44

TARTALOMJEGYZÉK.

Bevezetés	1
A korrozió legfontosabb megjelenési formái	2
A korrozió oka	3
A korroziós folyamat lejátszódása	5
Kémiai korrozió elmélete	8
a./ Kémiai korrozió sebessége	11
b./ Hőmérséklet hatása a korrozió sebességére	14
A nyersolajban előforduló kénvegyületek	16
A nyersolaj és termékeinek jellemzése	17
Az üzemben tapasztalt korrozióról általában.	
Üzemi kísérletek.....	19
a./ Korrozió a lepárló toronyban	19
b./ Korrozió a hőcserélőkben, hűtőkben	21
Laboratóriumi kísérletek	23
Kísérleti eredmények	25
Laboratóriumi kísérletek e.m.e. mérésekhez 1 ...	30
Általában a korrozióvédelemről	33
Korrozió kimutatása üzem közben	37
Irodalom	40

