

Д.А. Виноградов^{1,2}, Д.В. Ляшенко^{1,2}, М.А. Ковалёв^{1,2}

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

²НТК «Новые технологии и материалы»

Санкт-Петербург, Россия. den895619@gmail.com

ОЦЕНКА ПРИМЕНИМОСТИ СТАЛИ 09Г2С ДЛЯ ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВКИ КАРБАМИДО-АММИАЧНОЙ СМЕСИ

Аннотация

В работе проводилась оценка коррозионной стойкости стали марки 09Г2С в средах карбамидо-аммиачной смеси двух производителей. Материал применяется при изготовлении сосудов для транспортировки и хранения жидких химических сред. Исследования проводились при трёх температурах испытаний, моделирующие стандартные условия, условия максимальной температуры эксплуатации и условия температуры возможного разложения. По результатам исследований у стали отмечалась склонность к коррозии при всех температурах выдержки. Полученные результаты исследований показывают необходимость в дополнительной защите ёмкостей из стали 09Г2С при перевозке карбамидо-аммиачных сред.

Ключевые слова: сталь 09Г2С, коррозионная стойкость, температурная стойкость, карбамидо-аммиачная смесь.

Введение

Азот необходим для нормальной жизнедеятельности живых организмов в том числе для питания и развития культур. Будучи эффективным источником азота для растений, в азотных удобрениях содержатся его высокие концентрации, что делает их химически активными и потенциально опасными для окружающей среды и используемого оборудования.

Карбамидо-аммиачная смесь (КАС), представляющая собой водный раствор мочевины и аммиачной селитры, относится к классу жидких азотных удобрений. КАС широко используется в агропромышленности как удобрение, а также рассматривается в качестве перспективного источника топлива [1]. Однако её агрессивность в отношении ряда материалов требует особого внимания для обеспечения надёжной защиты оборудования.

Агрессивность КАС обусловлена присутствием аммиачной селитры (NH_4NO_3), которая является сильным окислителем и инициатором коррозионных процессов. При определённых температурах и в присутствии примесей возможно разложение аммиачной селитры с выделением оксидов азота (NO , NO_2), что приводит к снижению кислотности и ускорению кислотной коррозии стали. Взаимодействие с карбамидом усиливает развитие коррозии, вызванной нитрат-ионами [2].

В международной практике для хранения и транспортировки UAN-32, являющегося аналогом КАС-32, допускается использование низкоуглеродистых и нержавеющей сталей, алюминия и некоторых типов стеклопластика [3]. В российской практике перевозка КАС может осуществляться в нержавеющей ёмкостях [4] и в пластиковых ёмкостях и мягких резервуарах в качестве более

экономичной альтернативы [5]. Железнодорожные перевозки осуществляются в вагонах-цистернах, изготовленных из стали 09Г2С [6]. Введение в смесь ингибитора коррозии позволяет снизить агрессивность среды [7, 8, 9, 10], однако защите будет подвергаться только та часть стенки, которая контактирует с жидкой фазой [11].

Условия транспортировки жидких азотных удобрений в вагонах-цистернах допускают эксплуатацию при максимальной температуре до 50°C [12]. Публикации, изучающие вопрос стойкости низкоуглеродистых сталей при повышенных температурах в аналогичных средах немногочисленны [13-15], однако в них отмечалась тенденция к повышению агрессивности среды.

Целью исследований являлось изучение стойкости стали 09Г2С в средах КАС в условиях отсутствия ингибиторов коррозии при температурах, моделирующие разные условия хранения транспортировки.

Методы и материалы

Испытания моделировали условия полного контакта материала с агрессивной средой. Образцы погружались в жидкие азотные удобрения с последующей выдержкой в течение 720 часов. Отбор части образцов для промежуточного анализа проводился через 24, 72 и 240 часов. Температурные режимы испытаний составляли +20°C, +50°C и +80°C и моделировали следующие режимы: «стандартные условия транспортировки и хранения», «максимальная температура эксплуатации при перевозке жидких азотных удобрений», «температура возможного разложения жидких азотных удобрений».

Образцы для испытаний были изготовлены из листовой стали марки 09Г2С в форме пластин размером приблизительно 100×50×3 мм. Перед началом испытаний поверхность образцов очищалась методом пескоструйной обработки и обезжиривалась. После очистки образцы взвешивались, и фиксировался их первоначальный внешний вид.

Испытания проводились в стеклянных лабораторных стаканах с таким размещением образцов, чтобы исключить их металлический контакт друг с другом. Нагрев среды осуществлялся с помощью нагревательной плиты, температура контролировалась термодатчиком. Уровень жидкости на протяжении всего испытания поддерживался выше верхней границы образцов. По завершению испытаний образцы изымались из среды, промывались проточной водой, после чего проводилось удаление продуктов коррозии механическим способом с последующей фотофиксацией и взвешиванием.

Оценка коррозионной стойкости включала визуальную оценку, металлографические исследования поперечного сечения и гравиметрический контроль с расчётом скорости коррозии материала (мм/год).

Исследуемая среда КАС-32 была представлена двумя производителями: ОАО «Гродно Азот» (Беларусь) (далее ГРОД) и АО «Невинномысский Азот» (Россия) (далее НАК). Основные параметры сред представлены в таблице 1.

Таблица 1 – основные параметры КАС-32 исследуемых производителей

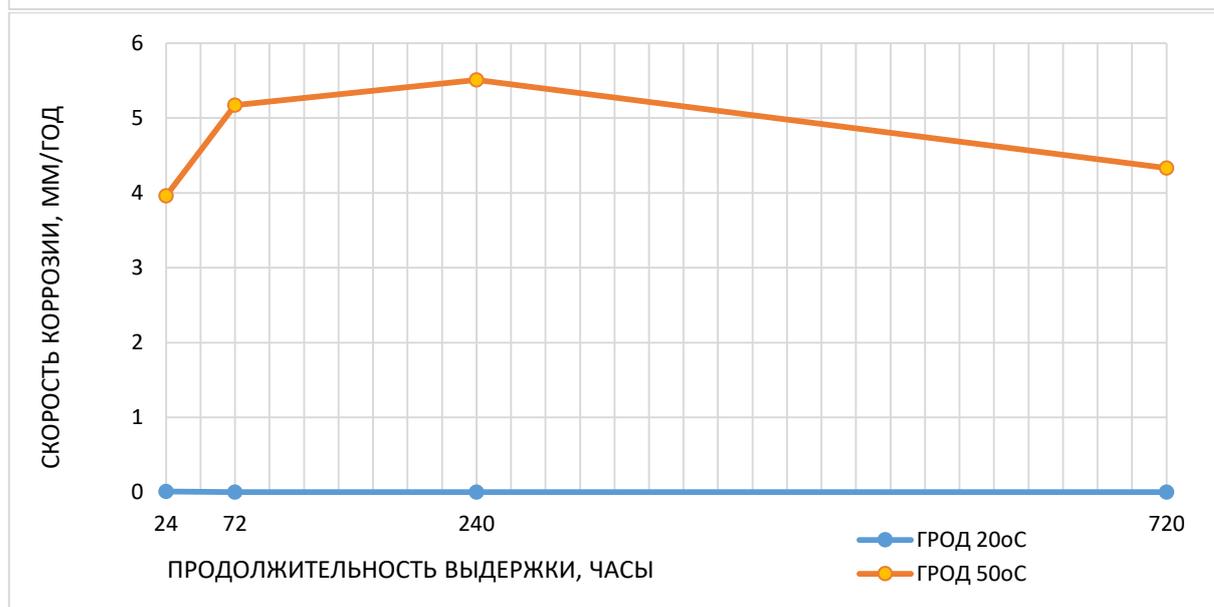
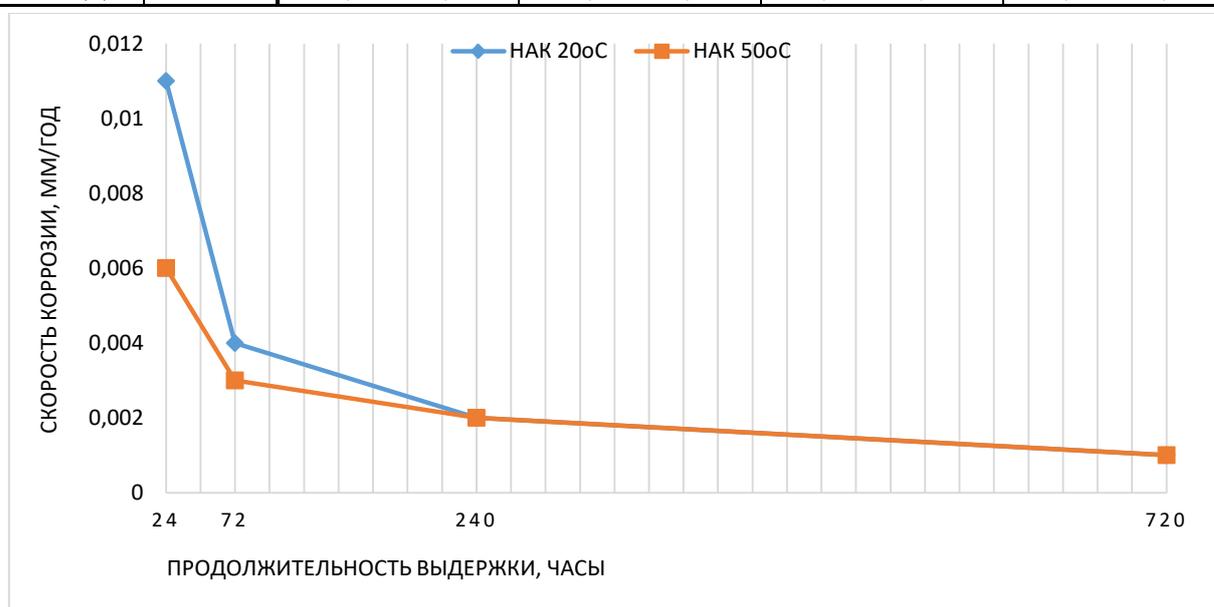
Показатель	«Гродно Азот»	«Невинномысский Азот»
Суммарная массовая доля азота, %	31,5 – 32,5	31,7 – 32,3
Массовое соотношение карбамид / аммиачная селитра	0,78±0,05	0,74 – 0,80
Щёлочность в пересчёте на свободный аммиак, %	0,01 – 0,50	0,02 – 0,1
Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость	

Результаты и обсуждение

Результаты расчёта скорости коррозии. В таблице 2 представлены результаты расчёта скорости коррозии стали 09Г2С при различных условиях испытаний. Значения являются средними для всех образцов, отобранных на каждом этапе выдержки. У образцов, находившихся в среде НАК при температуре +80°С и в среде ГРОД при температурах +50°С и +80°С, наблюдалась склонность к спонтанной пассивации, что выражалось в снижении расчётной скорости коррозии. Тем не менее, отмечалась общая тенденция к росту агрессивности среды с увеличением температуры. Графическое представление результатов представлены на рисунке 1.

Таблица 2 – скорость коррозии стали 09Г2С в КАС-32

Среда		Скорость коррозии, мм/год			
		24 ч	72 ч	240 ч	720 ч
КАС-32	+20°С	0,011 / 0,012	0,004 / 0,003	0,002 / 0,002	0,001 / 0,001
НАК /	+50°С	0,006 / 3,96	0,003 / 5,17	0,002 / 5,51	0,001 / 4,33
ГРОД	+80°С	11,59 / 18,55	15,32 / 45,63	3,18 / 13,72	0,140 / 6,66



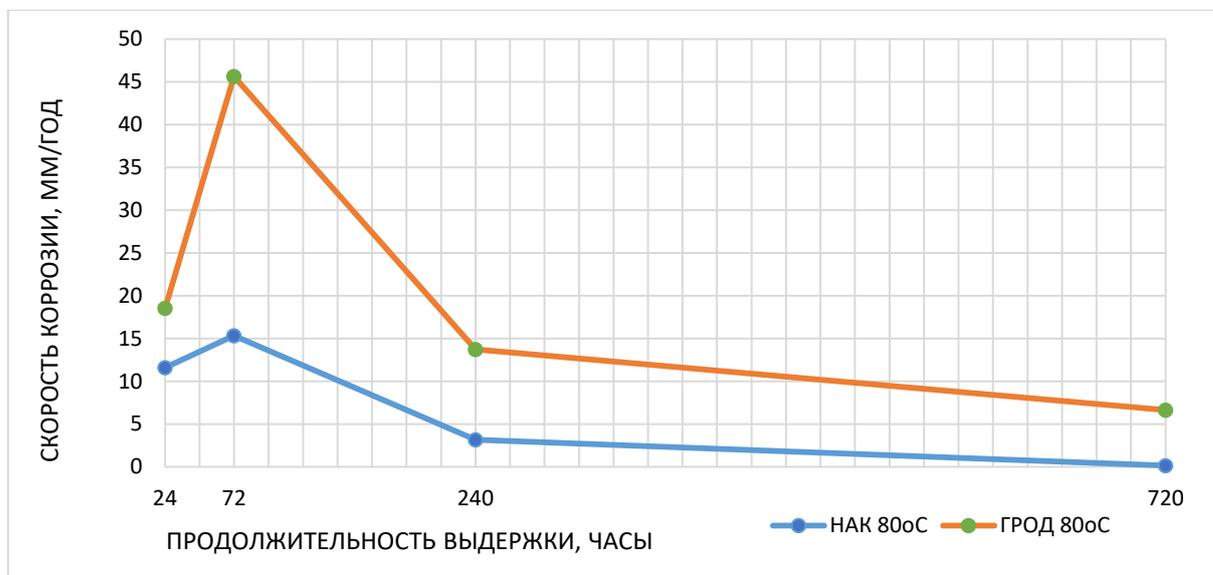


Рисунок 1 – Графическое представление расчётов скорости коррозии НАК и ГРОД

Визуальная оценка. При температуре $+20^{\circ}\text{C}$ малая скорость коррозии свидетельствует об удовлетворительной коррозионной стойкости стали. Однако на поверхности образцов постепенно образовывались и развивались точечные очаги коррозии (Рисунок 2), продукты которых растворялись в среде, что приводило к приобретению средой коричневого оттенка. Возможной причиной их образования являлась повышенная шероховатость поверхности после дробеструйной обработки, что способствовало задержке компонентов и местному изменению кислотности.

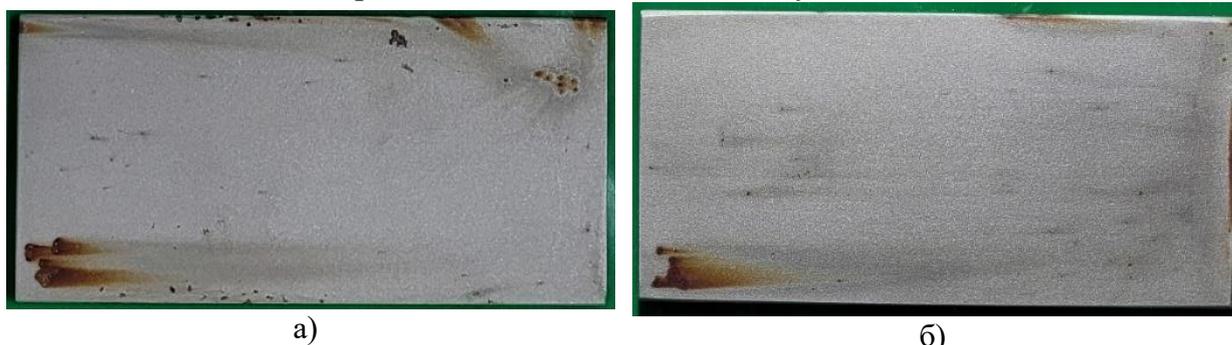


Рисунок 2 – НАК (а) и ГРОД (б) после 720 часов выдержки ($+20^{\circ}\text{C}$)

Повышение температуры до $+50^{\circ}\text{C}$ не изменило характер взаимодействия стали с НАК, отмечался общий рост скорости развития точечных очагов коррозии, что привело к более интенсивному изменению цвета среды (Рисунок 3).



Рисунок 3 – НАК после 720 часов выдержки ($+50^{\circ}\text{C}$). Изменение цвета среды НАК с повышением температуры до $+50^{\circ}\text{C}$

Среда ГРОД при температуре $+50^{\circ}\text{C}$ проявила признаки разложения смеси, сопровождавшихся выделением аммиака и активным выделением водорода на поверхности. Через 24 и 72 часов испытаний у образцов отмечалось явные признаки растворения поверхности, сопровождаемое изменением цвета среды на тёмно-коричневый. Типовое коррозионное поражение поверхности образцов ГРОД после 240 и 720 часов выдержки при температуре $+50^{\circ}\text{C}$ условно разделялось на три зоны – равномерное интенсивное растворение в центре образца и неравномерное менее интенсивное на верхней и нижней частях. Вероятной причиной этого явления являлось осаждение продуктов коррозии по границам образца, что приводило к местному изменению кислотности среды с затруднением доступа кислорода. Также часть образцов демонстрировали признаки пассивации, вероятно, вследствие образования на их поверхности изолирующей плёнки продуктов коррозии. В работе [13] отмечалось, что низкоуглеродистая сталь может обладать склонностью к спонтанной пассивации при локальном повышении кислотности и температуры среды. На рисунке 4 приведён внешний вид корродировавшего и пассивированного образцов ГРОД после выдержки при температуре $+50^{\circ}\text{C}$.



Рисунок 4 – Корродировавший и пассивированный образцы ГРОД ($+50^{\circ}\text{C}$)

Среда НАК проявила схожие признаки коррозионной активности к стали 09Г2С при температуре $+80^{\circ}\text{C}$. На рисунке 5 приведён внешний вид корродировавшего и пассивированного образцов НАК после выдержки при температуре $+80^{\circ}\text{C}$.

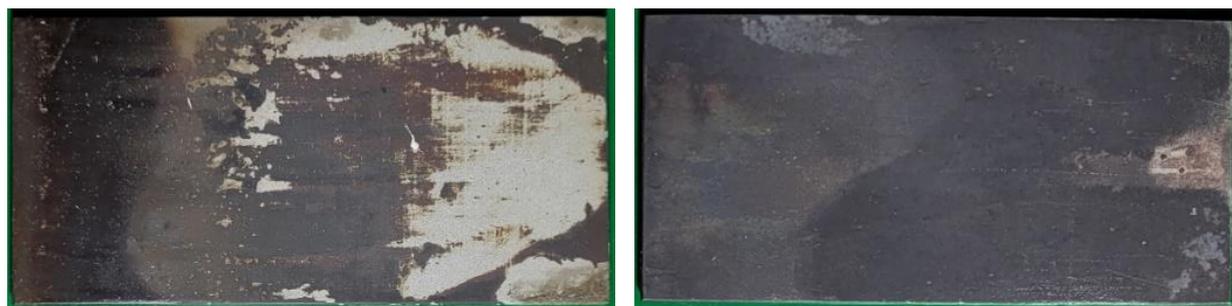


Рисунок 5 – Корродировавший и пассивированный образцы НАК ($+80^{\circ}\text{C}$)

С повышением температуры среды ГРОД до $+80^{\circ}\text{C}$ коррозионная активность среды значительно возросла. На образцах после выдержки в 24 часа отмечалось равномерное растворение поверхности. С увеличением же продолжительности выдержки на верхней и нижней границах отмечалось образование и наложение слоистых продуктов коррозии, снижая интенсивность растворения металла (Рисунок 6). Характер коррозионного поражения под слоистыми продуктами коррозии был сравним с результатами визуальной оценки образцов при температуре $+50^{\circ}\text{C}$. По результатам металлографических исследований поперечного сечения отмечалось, что участок под продуктами коррозии сопровождается интенсивной межкристаллитной коррозией металла (Рисунок 7).



Рисунок 6 – Корродировавший ГРОД (+80°C). Слоистые продукты коррозии

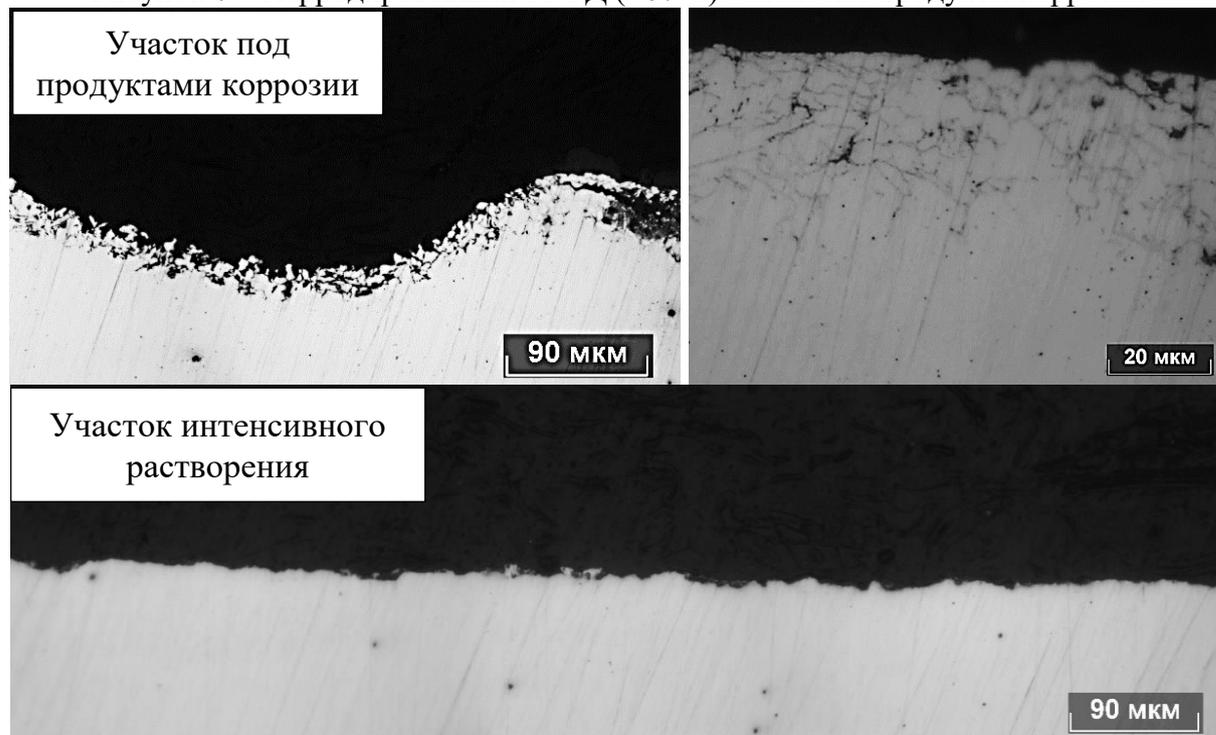


Рисунок 7 – Межкристаллитная коррозия под слоистыми продуктами коррозии. Участок интенсивного растворения

Заключение

Проведённые исследования показали, что карбамидо-аммиачные смеси (КАС-32) производителей «Гродно Азот» и «Невинномысский Азот» обладают низкой агрессивностью по отношению к стали 09Г2С при температуре +20°C, но склонны к образованию и развитию точечных очагов коррозии, что, однако, могло быть вызвано шероховатостью образцов после пескоструйной обработки. Растворяемые продукты коррозии растворялись в среде, изменяя её состав.

Температура +50°C являлась критической для среды КАС-32 производителя «Гродно Азот», что привело к значительному увеличению агрессивности среды по отношению к стали 09Г2С. Так как температура также является максимально допустимым условиям эксплуатации вагонов-цистерн согласно ГОСТ 10674-2022, результаты указывают на необходимость пересмотра нормативных документов, регулирующие условия транспортировки и хранения жидких азотных удобрений с учётом данных особенностей.

Сталь 09Г2С в разложенной среде КАС проявляла выборочную возможность спонтанной пассивации, вероятно из-за локальных изменений кислотности среды.

Полученные результаты исследований подчёркивают необходимость дополнительной защиты стальных емкостей, изготовленных из стали 09Г2С для обеспечения безопасного хранения и транспортировки жидких азотных удобрений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dana A. G., Shter G. E., Grader G. S. Thermal analysis of aqueous urea ammonium nitrate alternative fuel //RSC Advances. – 2014. – Т. 4. – №. 66. – С. 34836-34848.
2. Махлай В. Н. и др. Ингибитор нитратной солевой коррозии углеродистых сталей. – 2004.
3. CF Industries. Urea Ammonium Nitrate Solution - 32% N (UAN) [Электронный ресурс]: – URL: <https://www.cfindustries.com/globalassets/cf-industries/media/documents/safety-data-sheets/uan-north-america/urea-ammonium-nitrate-solution-english.pdf>.
4. Nordtank. Цистерна NT-PS24-P-2-3-3 [Электронный ресурс]: – URL: <https://nordtank.ru/cisterna-nt-ps24-p-2-3-3/>
5. Милюткин В. А. и др. Комплексное обеспечение инновационных технологий производства сельскохозяйственных культур с применением жидких азотных удобрений КАС //Вестник ИрГСХА. – 2022. – №. 108. – С. 19-31.
6. Вагонмаш. Модель 15-1613-05 [Электронный ресурс]: – URL: <https://vagon.by/model/15-1613-05>
7. Михайлов Г. С., Новоселов И. С. Оптимизация использования тепла в производстве карбамидо-аммиачной смеси // химия и химическая технология: достижения и перспективы. – 2018. – С. 615.1-615.3.
8. Palgrave D. A., Smith G. D. The corrosion of mild steel by fertilizer solutions //Journal of Agricultural Engineering Research. – 1972. – Т. 17. – №. 3. – С. 236-245.
9. Афанасенко Я. А. и др. Исследование процессов антикоррозионной защиты углеродистой стали марки Сталь 3 с использованием ингибиторов-ортофосфата натрия и триэтанолamina. – 2022
10. Starostin M, Shter G., Grader G. Corrosion inhibition of carbon steel in aqueous solution of ammonium nitrate and urea//Materials and Corrosion. – 2014. – Т. 65. – №. 6. – С. 626-636
11. Шафрановский А. В., Старшинов М. С. Резервуар из углеродистой стали для хранения жидких азотных удобрений. – 1997.
12. ГОСТ 10674-2022. Вагоны-цистерны магистральных железных дорог колеи 1520 мм. Общие технические условия. - Введ. 2023-07-01. - Москва: Стандартинформ, 2022.
13. Cahoon J. R. Corrosion characteristics of mild steel in urea ammonium nitrate fertilizer solutions //Corrosion. – 2002. – Т. 58. – №. 2. – С. 166-174.
14. Ivanova D. et al. Mild steel corrosion resistance in liquid fertilizer solutions //Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. – 2010. – Т. 45. – №. 1. – С. 53-58.
15. Sundaram P. K., Mani I., Parray R. A. Effect of Urea Ammonium Nitrogen fertilizer on corrosion of different metals //International Journal of Chemical Studies. – 2019. – Т. 7. – №. 5. – С. 2256-2259.

D.A. Vinogradov^{1,2}, D.V. Lyashenko^{1,2}, M.A. Kovalev^{1,2}

¹Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,

²STC «New technologies and materials»,
Saint Petersburg, Russia. den895619@gmail.com

ASSESSMENT OF THE APPLICABILITY OF STEEL 09G2C FOR STORAGE AND TRANSPORTATION OF UREA AMMONIUM NITRATE SOLUTION

Abstract

The work evaluated the corrosion resistance of 09G2S steel in urea-ammonium nitrate (UAN) solutions from two manufacturers. This material is used in the production of vessels for transporting and storing liquid chemical media. The studies were conducted at three test temperatures, simulating standard conditions, maximum operating temperature conditions, and conditions of possible decomposition temperature. The research results indicated a susceptibility to corrosion in the steel at all exposure temperatures. The obtained research results demonstrate the need for additional protection of vessels made of 09G2S steel when transporting urea-ammonium nitrate solutions.

Keywords: 09G2S steel, corrosion resistance, temperature resistance, urea-ammonium nitrate solution