

KLAIPĖDOS UNIVERSITETAS
JŪRŲ TECHNIKOS FAKULTETAS
TECHNOLOGINIŲ PROCESŲ KATEDRA

TMNF-12gr. Studentės

Linos Stonkuvienės

**KOROZIJOS TYRIMAS VAKUUMINIO DISTILIATO IR KONDENSATO
VALYMO BLOKUOSE AB „ORLEN LIETUVA“**

NAFTOS TECHNOLOGINIŲ PROCESŲ MAGISTRO BAIGIAMASIS DARBAS

Vadovas: prof. V. Kvedaras

Klaipėda, 2014

TURINYS

| | |
|--|----|
| ĮVADAS | 3 |
| 1. LITERATŪROS APŽVALGA | 5 |
| 1.1. Korozijos rūšys naftos pramonėje | 5 |
| 1.2. Koroziją sukeltantys veiksniai naftos pramonėje | 8 |
| 1.3. Apsaugos nuo korozijos priemonės | 10 |
| 1.4. Metalų termocheminis apdorojimas | 11 |
| 1.4.1. Cementavimas..... | 11 |
| 1.4.2. Nitrocementavimas ir cainavimas..... | 12 |
| 1.4.3. Azotinimas | 13 |
| 1.5. Korozijos įvertinimo metodai | 15 |
| 1.5.1 Korozijos greičio įvertinimas AB „Orlen Lietuva“ | 17 |
| 2. TYRIMO OBJEKTAS | 19 |
| 3. TYRIMO METODAI | 24 |
| 3.1. Bandinių įzotinimas išlydytos druskos vonioje | 24 |
| 3.2. Plieno scheminės sudėties nustatymas..... | 25 |
| 3.3. Sieros kiekio nustatymas | 26 |
| 3.4. Statinio tempimo bandymai | 26 |
| 3.5. Plieno kietumo matavimas..... | 29 |
| 3.6. Korozijos tyrimo metodika | 30 |
| 3.7. Korozijos greičio nustatymas svorio metodu | 31 |
| 4. TYRIMO REZULTATI IR JŲ APTARIMAS | 33 |
| 4.1. Įzotavimo įtaka plieno mechaninėms savybėms | 33 |
| 4.2. Statinio tempimo bandymo rezultatai | 33 |
| 4.3. Kietumo matavimo rezultatai | 35 |
| 4.4. Korozijos tyrimų duomenų analizė..... | 36 |
| IŠVADOS | 41 |
| LITERATŪROS SĄRAŠAS | 42 |
| SUMMARY | 45 |
| PRIEDAI | 46 |

ANOTACIJA

Darbe nagrinėjamos AB „Orlen Lietuva“ vakuuminio distiliato ir kondensato blokuose korozijos problemos. Išanalizuoti vakuuminio distiliato ir kondensato įrenginių korozijos procesui įtakos turintys veiksniai, nustatytos korozijos rūšys.

Tiriamo darbo eksperimentinėje dalyje buvo pasirinkta vienas iš korozijos apsaugos priemonių termocheminis apdirbimas – plieno azotinimas. Atlikti koroziniai tyrimai su neįazotintu ir azotintu angliniu konstrukciniu (C20) plieniu vakuuminiame distiliate ir technologiniam kondensate. Ištirta plieno C20 cheminė sudėtis, bei azotinto ir neįazotinto plieno C20 mechaninės savybės.

IVADAS

Daugelio metalų korozijos tyrimų pagrindinė priežastis yra ekonominis faktorius. Dėl korozijos patiriami dideli nuostoliai. Metalinių dirbinių kiekis pasaulyje yra labai didelis, todėl pasauliniu matu nuostoliai dėl korozijos yra nepaprastai dideli. Nepakankamas dėmesys korozijos problemoms atneša ne tik didelius nuostolius, bet neretai ir dideles nelaimes. Ypatingo dėmesio reikalauja naftotiekiai, dujotiekiai, šiluminės trasos, vandentiekio vamzdynai, geležinkeliai ir kt.

Korozijos problemos yra neišvengiamos naftos ir naftos perdirbimo pramonėje čia dėl sudėtingų darbo sąlygų tokių kaip aukšta temperatūra, aukštas slėgis, agresyvios medžiagos, pH ir kt. intensyviai vyksta korozijos procesas. Ypač didelę žalą įmonės įrenginiams daro sieros junginiai. Metalų korozija gadina metalo konstrukcijas, mašinas padaro nebetinkamas naudoti.

Vienas iš pagrindinių reikalavimų, keliamų metaliniams lydiniams, ypač eksploatuojantiems agresyvioje aplinkoje - aukštas atsparumas korozijai.

Metalų korozijos procesas neišvengiamas, todėl korozijos tyrimams visame pasaulyje skiriamas didelis dėmesys. Apsaugos metodų taikymas leidžia sumažinti korozijos nuostolius 10-15%. Vienas iš galimų plieninių konstrukcijų ilgaamžiškumo ir patikimumo padidinimo būdų – detalių paviršinio sluoksnio fizikinių, cheminių ir mechaninių savybių gerinimas. Pagerinus jų paviršiaus kokybę, galima padidinti visos konstrukcijos patikimumą, atsparumą korozijai.

Darbo tikslas – ištirti metalų korozijos problemas techninio kondensato ir vakuuminio distiliato valymo blokuose AB „Orlen Lietuva“.

Darbo uždaviniai:

1. Išanalizuoti literatūroje pateiktus duomenis apie korozijos problemas naftos perdirbimo įmonėse, korozijos rūšis, korozijos įvertinimo metodus, bei apsaugos nuo korozijos priemones.
2. Ištirti įžotavimo įtaką plieno C20 mechaninėms savybėms.
3. Atlikti įžotinto plieno C20 atsparumo korozijai tyrimus nevalyto kondensato ir distiliato terpėse.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

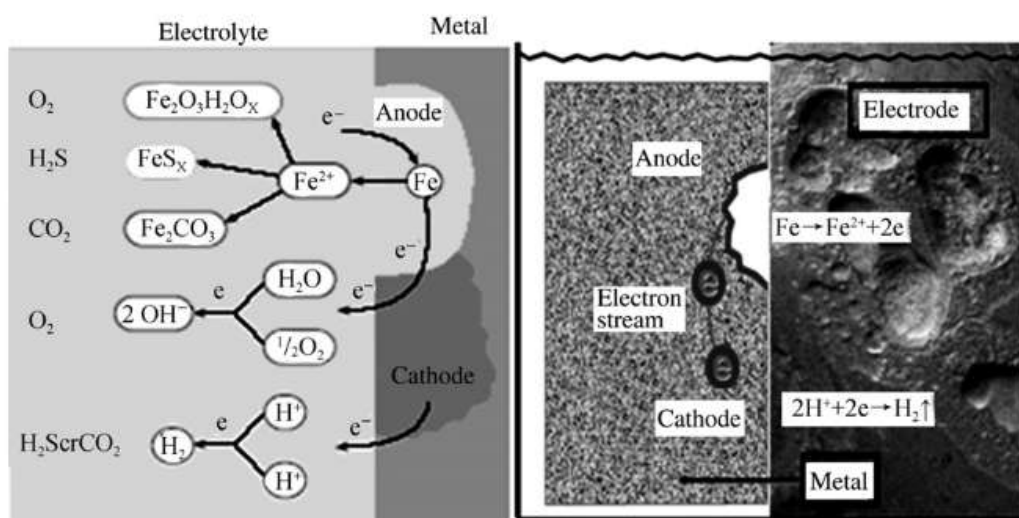
1.1. Korozijos rūšys naftos pramonėje

Metalų korozija – tai savaiminis metalų irimas, vykstantis dėl metalų ir aplinkos cheminės bei elektrocheminės sąveikos (Šulčius, 2006).

Pagal korozijos proceso pobūdį metalų korozija skirstoma į cheminę ir elektrocheminę.

Cheminė korozija – tai procesas, kurio metu vyksta cheminė reakcija metalų paviršiuje. Korozijos produktai lieka korozijos vietoje. Cheminė korozija vyksta metalams esant dujose ir neelektrolituose (Rudzinskas ir Černašėjus, 2012).

Elektrocheminė korozija – tai elektrocheminis procesas, kurio metu susidaro makro- ir mikrogalvaniniai elementai. Metalo paviršiuje susiformuoja anodiniai ir katodiniai ploteliai, atsiranda elektros srovė, o korozijos produktai gali susiformuoti toli nuo korozijos vietos (1 pav.) (Javaherdasthti *et al.* 2013).



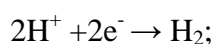
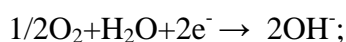
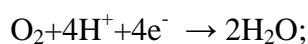
1 pav. Elektrocheminė korozija

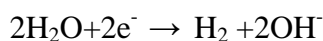
Elektrocheminės korozijos metu metalas yra veikiamas korozijos tirpalo (elektrolitų). Kai metalas yra veikiamas elektrolitų, metalo atomai anodo vietoje praranda elektronus, ir tie elektronai tada absorbuoja kitų metalų atomus prie katodo.

Korozijos metu anodas oksiduoja ir metalasirsta:

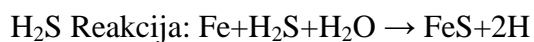
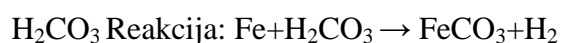


Priklausomai nuo sąlygų, kuriuose vyksta korozija, galimos keturios bendros katodo reakcijos:





Naftos pramonėje, anglies dioksidas (CO_2) ir vandenilio sulfidas (H_2S) yra dažnai aptinkami, o vanduo yra šių junginių korozijos katalizatorius. Kai vanduo susijungia su CO_2 ir H_2S formuojasi šios reakcijos (Dean *et al.*, 2006):



Naftos pramonėje sutinkama daug korozijos rūšių. Korozijos rūšys, esančios tam tikrose vamzdinių sistemose skiriasi priklausomai nuo tekančio skysčio sudėties, vietos, geometrijos ir kt. Naftos gamybos pramonėje dažniausiai sutinkamos šios korozijos rūšys: plyšinė, erozinė, įtemtiems, kavitacinė ir trinties korozijos.

Plyšinė korozija. Plyšinės korozija vyksta susidariusiame plyšyje arba šalia plyšio. Taip pat plyšinė korozija vyksta kada plyšyje susikaupia agresyvus korozinis skystis. Plyšinė korozija vykstanti naftos ir dujų vamzdynuose pavaizduota 2 paveiksle.



2 pav. Naftos vamzdinių plyšinė korozija.

Erozinė korozija (3 pav). Erozinės korozijos mechanizmas padidina korozijos reakcijos greitį, nuolat nuimdami pasyvų korozijos produktų sluoksnį nuo vamzdžio sienelių. Pasyvus sluoksnis yra plona plėvelė, korozijos produktas, kuri padeda stabilizuoti korozijos reakcijas ir jas sulėtinti. Erozinė korozija vyksta dėl greito skysčio srauto tekėjimo taip pat priklauso nuo turbulencijos laipsnio ir kietųjų dalelių (Popoola *et al.* 2013).



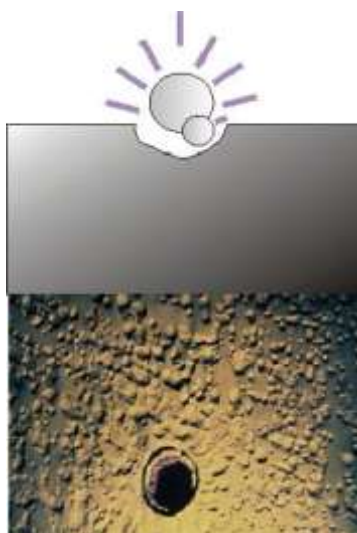
3 pav. Erozinė korozija

Įtempties korozija (4 pav). Paviršiaus defektai bei įtempimai ir agresyvi korozinė terpė yra pagrindinės įtempties korozijos priežastys. Susidaręs plyšys plinta pagal kristalo sieneles ir per patį grūdėlį. Įtempties korozijos metu paviršinių defektų ir įtempimų koncentracijų vietose susidaro mikroplyšiai. Korozinė terpė chemiškai veikia metalą padidina įtrūkimus bei elektrochemiškai pagreitindama plyšio didėjimą (Šulčius, 2006).



4 pav. Įtempties korozija

Kavitacinę koroziją (5 pav) sukelia garų ar dujų burbuliukų susidarymas dėl didelio slėgio ar didelio greičio srauto. Kavitacijos metu susidarę burbuliukai smūgiuoja į metalo paviršius, suardo metalo paviršių sudarydami daug mikroplyšių, kurie sukelia metalų koroziją. Ši korozija dažniausiai vyksta siurbliuose, vamzdynų kampuose, susiaurėjimuose, pneumatikos ir hidraulikos prietaisuose (Garcia at al., 2005).



5 pav. Kavitacinė korozija

Trinties korozija. Korozija vyksta varžtais, kniedėmis ar kitokiu būdu sujungtų metalų besiliečiančiuose paviršiuose, veikiant vibracijai ar kitokiu būdu susidarant trinčiai (6 pav.). Trinantis, ypač slystant, pažeidžiama apsauginė metalo plėvelė. Čia svarbiausia sąlyga korozijai atsirasti – ne drėgmė, bet oras. Trinties korozijos greitis yra apie du kartus didesnis negu paprastos korozijos (Kačerauskas 2006).



6 pav. Trinties korozija

1.2. Koroziją sukiantys veiksniai naftos pramonėje

Pagrindiniai parametrai sukiantis koroziją naftos pramonėje:

- Temperatūra;
- Slėgis
- Chloridų jonų koncentracija;
- Anglies dioksidas CO_2 ;
- Vandenilio sulfidas H_2S ;

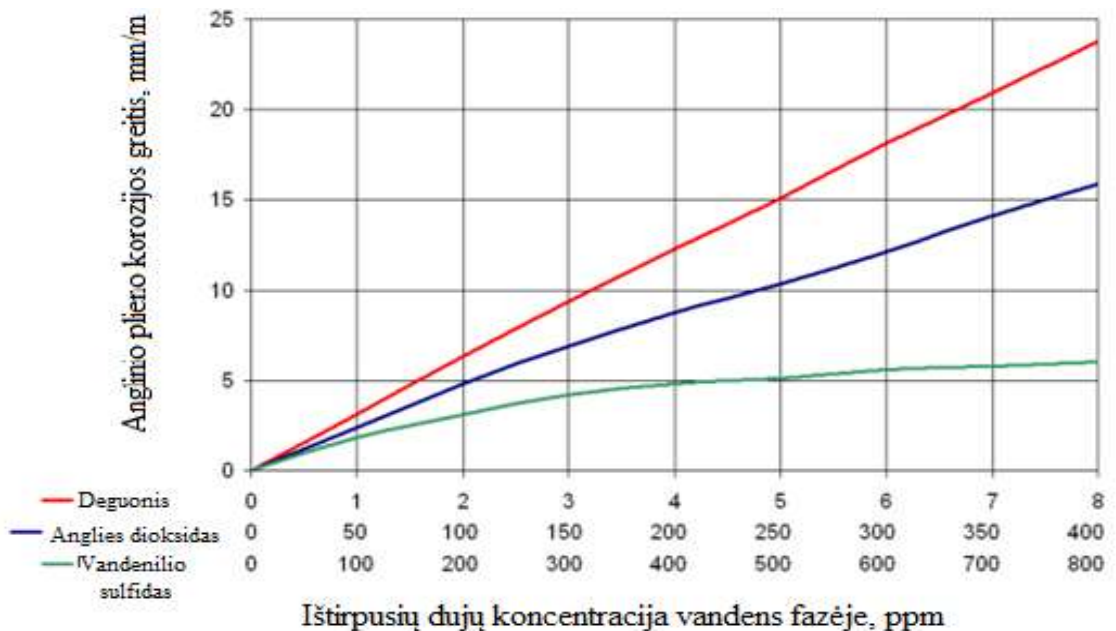
- Aplinkos pH;
- Sieros kiekis.

Korozijos greitis priklauso nuo daugelio veiksnių (7 pav). Vienas iš svarbiausių veiksnių – temperatūra. Galima teigti, kad didėjant temperatūrai didės korozijos greitis. Korozijos greičio limituojantis faktorius yra deguonies difuzija. Aukštesnėse temperatūrose korozijos proceso greitį lemia keletas skirtingai veikiančių faktorių: mažėja deguonies tirpumas vandenyje (tuomet korozijos greitis mažėja), bet padidėja deguonies difuzija ir konvekcija, tuo pačiu ir korozijos greitis. Temperatūros įtaka korozijos proceso greičiui uždaroje ir atviroje sistemose yra skirtinga.

Kitas svarbus veiksnys yra pH. pH suteikia informacija apie rūgštingumo lygį. Sumažėjus pH vertei padidėja korozijos greitis. Anglies dioksidas, vandenilio sulfidas mažina pH.

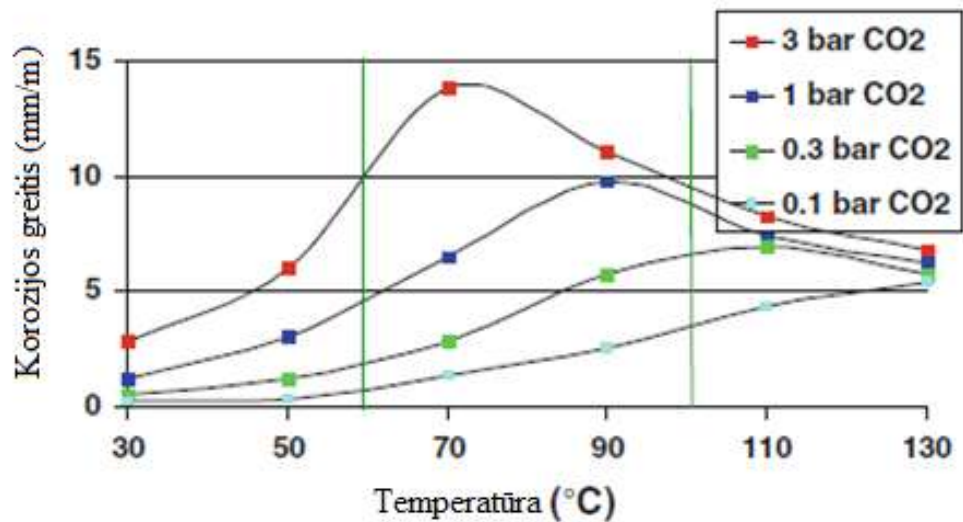
Vandenilio chloridai HCl mažina vandens pH ir taip padidina plieno koroziją. Jos tirpsta drėgnuose sluoksniuose sudarydamos druskos rūgštis tirpalus, kurios sukelia plieno koroziją.

Vandenilio sulfidas H₂S ištirpęs vandenyje reaguoja su metalu ir sukelia jo koroziją. Dėl to metalų paviršiuje susidaro mažai laidūs sulfidiniai sluoksniai ir koroziniai įtrūkimai (Szary, 2006).



7 pav. Plieno korozijos greičio palyginimas su įvairiomis dujų koncentracijomis

Anglies dioksidas (CO₂) ir vienas iš pagrindinių korozijos sukėlėjų naftos pramonėje. Anglies dioksido (CO₂) dujos tirpsta vandenyje sudarydamos karboksirūgštis (H₂CO₃), kurios ėsdina plieno paviršius (George ir Nešic 2007). Anglies dioksido (CO₂) korozija suaktyvėja didėjant temperatūrai ir slėgiui (8 pav.) (Teresa, 2013).



8 pav. Anglinio plieno CO₂ korozijos poveikis esant slėgiui ir temperatūrai

Elementinės sieros naftoje būna visada. Ji reaguoja su metalais, išskirdama šilumą. Elementinė siera agresyviai veikia spalvotus metalus. Ji taip pat sumažina plieno atsparumą nuovargiui ir korozijai, padidina jo trapumą (Skučas, 2007).

1.3. Apsaugos nuo korozijos priemonės

Yra žinomi penki metalų korozijos greičio lėtinimo būdai:

- 1) apsauginės dangos metalų paviršiuje;
- 2) metalų paviršiaus pasyvėjimas;
- 3) metalų legiravimas;
- 4) korozinės aplinkos aktyvinimo mažinimas (inhibitoriai);
- 5) elektrocheminė metalų apsauga.

Metallų apsauginės dangos skirstomos į anodines ir katodines. Anodinė danga gaunama padengus metalinį dirbinį aktyvesniu metalu. Tokia danga saugo metalą mechaniškai, nes izoluoja jį nuo agresyvios aplinkos. Pažeidus dangą koroduoja aktyvesnis metalas. Katodinės dangos gaunamos padengus metalą mažiau aktyviu metalu. Tokios dangos metalą saugo tik mechaniškai. Jas pažeidus, koroduoja padengtasis metalas (Girčienė ir kt. 1995; Jankauskas ir kt. 2006).

Metallų paviršiaus pasyvėjimas – tai metalų ir jų lydinių atsparumo korozijai padidinto reiškinys, susijęs su anodinio proceso sulėtėjimu. Dėl pasyvėjimo metalų elektrodinis potencialas padidėja. Metalai pasyvuojami jų paviršių veikiant oksiduojančiomis medžiagomis (nitratais, permanganatais, dichromatais ir kt.) (Šulčius, 2006).

Metalai *legiruojami* kitais metalais ir nemetalais. Legiravimo priedų vaidmuo labai įvairus. Vieni jų sudaro lydinio paviršiuje apsauginę korozijos produktų plėvelę, kiti mažina lydinio katodinių

ir antodinį aktyvumą, padidindami katodinio proceso poliarizaciją. (Černašėjus ir Lukauskaitė, 2012).

Inhibitoriai yra cheminės medžiagos, kurios naudojamos siekiant apsaugoti nuo korozijos metalų paviršius. Inhibitoriai metalų paviršiuje sudaro apsauginę plėvelę. Inhibitoriai gali būti antodiniai, katodiniai ir mišrūs (Rajeev and al, 2012).

Elektrocheminė metalų apsauga. Nuolatinės srovės šaltinio neigiamas poliūs sujungiamas su saugomuoju objektu (jis tampa katodu), o teigiamas poliūs – su pagalbiniu anodu, dažniausiai metalo laužu (senu vamzdžiu) ir aplink jį palaikoma drėgna aplinka. Tekant tam tikro stiprumo elektros srovei, suyra anodas, o katodas neyra. Elektriniu būdu saugomi izoliuoti ir neizoliuoti požeminiai vamzdynai, uoste laivai, garo katilai, netgi kondensatoriai, šaldytuvai, šilumokaičiai (Černašėjus ir Lukauskaitė, 2012).

1.4. Metalų termocheminis apdorojimas

Termocheminis apdorojimas – tai metalo gaminių kaitinimas chemiškai aktyvioje terpėje paviršių sluoksnių įsotinimas cheminiais elementais. Šio apdorojimo tikslas – pakeisti paviršinio sluoksnio cheminę sudėtį ir gauti norimą mikrostruktūrą ir savybes, kad padidėtų detalių paviršiaus kietumas, patvarumas, pasipriešinimas dilimui, atsparumas korozijai ir kt. (Rudzinskas ir Černašėjus, 2012).

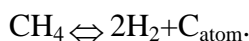
Labiausiai paplitę termocheminio apdorojimo būdai yra *cementavimas* (įanglinimas), *azotinimas* (įsotinimas azotu), *cianavimas ir nitrocementavimas* (kartu įsotinantis C ir N) (Ščemeliovas, 2008).

1.4.1. Cementavimas

Cementavimas – tai mažai anglingo plieno (0,15 ÷ 0,25 % C) paviršinių sluoksnių įsotinimas anglimi (iki 0,8÷1,0% C). Dažniausiai įanglinami gaminiai, kurie yra dildomi ir veikiami dinaminės apkrovos. Užgrūdintas ir žemoje temperatūroje atleistas įanglinto gaminio paviršinis sluoksnis tampa kietas, atsparus dilimui, o neanglinta šerdis išlieka plastiška ir atspari smūgiams. Smulkesnių gaminių paviršius prisotinamas C atomais iki 0,5 mm gylio, stambesnių – iki 2,5 mm gylio. Įanglinimo trukmė parenkama pagal norimą gauti sluoksnio gylį ir priklauso nuo įanglinimo būdo bei temperatūros.

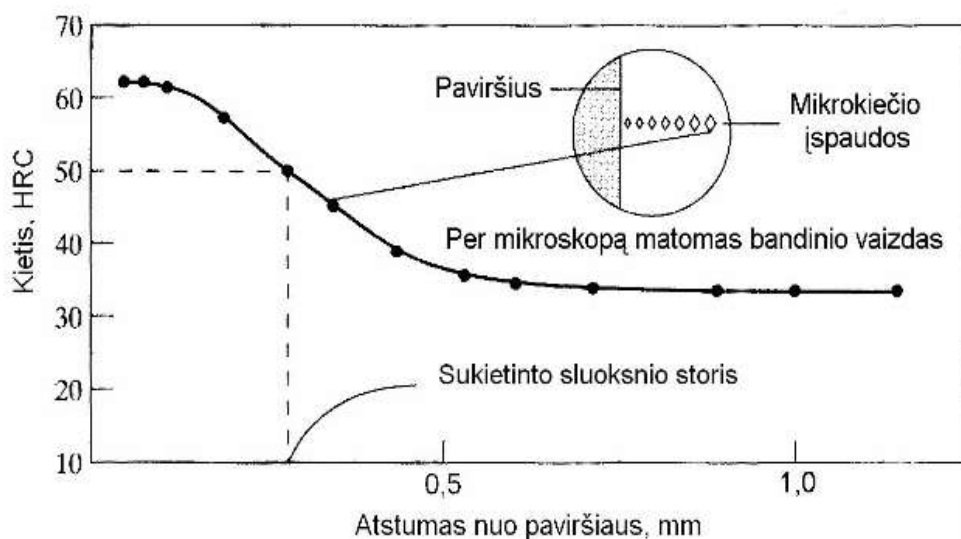
Įsotinimo terpė vadinama karbiurizatoriumi. Atsižvelgiant į šios terpės būseną, įanglinims skirstomas į kietąjį, dujinį, skystąjį ir įanglinimą pastomis. Karbiurizatorius turi išskirti atominę būsenos anglį, kuri difonduoja į plieną. Kuo aplinkoje daugiau atominės anglies, tuo difuzija intensyvesnė. Tokia anglis suidaro disocijuojant anglies monoksido arba metano dujoms:





Kuo aukštesnė įanglinimo temperatūra, tuo spartesnė difuzija, tuo greičiau ir gilesnis susidaro įanglintas sluoksnis. Tačiau aukštesnėje kaip 930÷950°C temperatūroje sparčiai didėja austenito grūdėliai ir blogėja plieno kokybė. Įanglinimo eiga priklauso nuo įanglinančios aplinkos sudėties, įanglinimo režimų (temperatūros ir trukmės), įsotinamojo metalo sudėties bei sandaros ir nuo tolesnio terminio apdorojimo. Įanglinti gaminiai ataušinami, paskui grūdinami įkaitinant iki 760÷780°C temperatūros ir atleidžiant žemoje temperatūroje.

Kaip keičiasi įanglinto ir užgrūdinto plieno paviršiaus sluoksnio kietis vaizduojama 9 paveiksle. Taškas, kuriame kietis tampa mažesnis kaip 50 HRC, rodo tikrą sluoksnio storį (Vilys ir kt. 2012).



9 pav. Įanglinto ir užgrūdinto plieno paviršiaus sluoksnio kietio kitimas

1.4.2. Nitrocementavimas ir cianavimas

Plieno nitrocementavimas ir cianavimas – tai plieninių dalelių paviršinių sluoksnių įsotinimas anglies ir azoto atomais. Tai padidina detalių paviršiaus kietumą, jo pasipriešinimą dilimui, jų patvarumo ribą ir korozinį atsparumą.

Nitrocementavimas atliekamas dujinio cementavimo krosnyse į cementavimo dujas pridant amoniako. Nitrocementavimo temperatūra šiek tiek žemesnė negu cementavimo – 840 – 860°C. Tokioje temperatūroje paviršiniame sluoksnyje gaunama (1,0-1,65%) C ir N koncentracija.

Azotas intensyvina anglies difuzijos procesus pliene, todėl nitrocementuojant sluoksnis greičiau įsianglina. Paprastai nitrocementavimo trukmė – 4-10 valandų. Per šį laiką azotu įsotinamas 0,2 – 0,8 mm gylis.

Baigus įsotinimą, detalės grūdinamos ir atleidžiamos 160-180°C temperatūroje. Po terminio apdorojimo paviršiaus kietumas 58-60 HRC. Detalės šerdyje dažniausiai susidaro sorbitinė arba trostitinė struktūra. Jos kietumas – 35-45 HRC.

Lyginant su cementavimu, nirtocementavimas pranašesnis tuo, kad procesas trumpesnis, žemesnė jo temperatūra. Dėl to apdorojamos detalės mažiau deformuojasi, galima apdoroti sudėtingos formos detales. Nitrocementuotas sluoksnis truputį atsparesnis dilimui ir korozijai negu cementuotas.

Cianavimas atliekamas skystoje terpėje – išlydytose druskų, turinčiuose CN grupę. Dažniausiai tam naudojamas natrio cianatas NaCN. Cianatai yra nuodingi. Jų lydymosi temperatūra yra žema, todėl cianavimo temperatūroje jos intensyviai garuoja. Lydymosi temperatūrai pakelti ir vonių garavimui sumažinti cianatai maišomi su kitomis druskomis NaCl, BaCl₂, Na₂CO₃. Dažniausiai įsotinama 820-860°C temperatūroje. Šioje temperatūroje įsotintame sluoksnyje susidaro – 0,7% C ir 0,8-1,2% N koncentracija.

Lyginant su cementuotu, cianuotas sluoksnis yra atsparesnis dilimui ir labiau padidina plieno patvarumo ribą. Dažniausiai taikomas detalių sustiprinimui. Šio metodo trūkumai: brangios druskos, toksiškumas, aplinkos teršimas (Juodelis ir kt. 2004).

1.4.3. Azotinimas

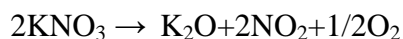
Azotinimas – tai detalių paviršiaus sluoksnių difuzinis įsotinimas azotu (Juodelis ir kt. 2004). Azotiniu padidinamas detalių paviršiaus kietumas, pagerinamos mechaninės savybės bei atsparumas korozijai (Shen *et al.* 2005).

Metalams ir lydiniams taikomas žemetemperatūrinis (iki 600 °C) ir aukštatemperatūrinis (600 – 1200 °C) įazotinimas. Anglis (deguonis) dalyvauja paviršinių nitridų zonų formavimosi procesuose ir suteikia karbonitirdinį pobūdį.

Pagrindiniai azotavimo metodai yra joninis, dujinis bei azotinimas skystoje terpėje. Vienas iš tradicinių ir dažniausiai taikomas azotavimo metodų išlydytose druskose yra plieninių detalių įazotinimas ciano druskų vonioje. Iš tikrųjų šis metodas yra cianavimo metodas, nes iš išlydytų ciano druskų terpės į plieno paviršių difunduoja azoto ir anglies atomai. Ciano druskos yra labai toksiškos bei pavojingos aplinkai, todėl yra ieškoma būdų kaip jas pakeisti. Vienas iš naujų azotavimo skystoje terpėje būdų yra ciano druskų pakeitimas į netoksiškomis kalio nitrato (KNO₃) ir natrio nitrato (NaNO₃) druskomis (Shen *et al.* 2006). Naudojant šias druskas galima spręsti aplinkos teršimo problemas bei panaudoti pigesnę skystojo azotavimo įrangą (Kvedaras ir kt. 2012).

Plieno azotinimas, panaudojant išlydytą kalio nitrato (KNO₃) druskų vonią, pirmą kartą buvo pristatytas 2005 metais. Nuo tada azotinimas nitratų vonioje buvo studijuojamas toliau. Esant

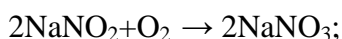
temperatūrai virš 500°C KNO₃ druskos skyla sudarydamos azoto dioksidus (NO₂) ir azoto (N₂) dujas (Shen *et al.* 2005).



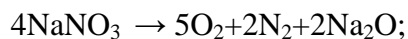
Terminis skilimas, natrio nitrito (NaNO₂) ir natrio nitrato (NaNO₃) yra panašus į kalio nitrato (KNO₃) druskos terminį skilimą. Natrio nitrite terminis skilimas virš 450°C temperatūros vyksta taip:



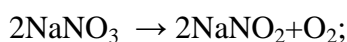
Jeigu deguonis dalyvauja, nitritas gali oksiduotis į nitrataus panašioje temperatūroje:



Natrio nitratas pradeda skilti virš 500°C temperatūros į šias reakcijas:



arba



Kitas galimas skilimas aukštesnėje temperatūroje susidarant azoto oksidams:



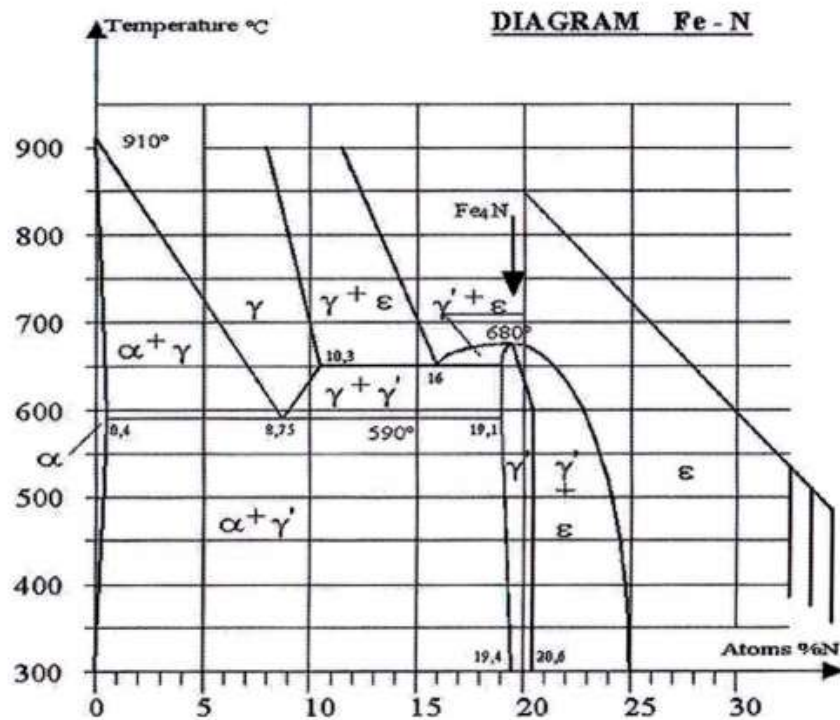
Matome, kad vykstant natrio nitrato (NaNO₃) terminio skilimo reakcijoms, išsiskiria azoto (N₂), azoto oksido (NO) ir deguonies (O₂) dujos.

Plieno įzotininimui yra svarbios tos reakcijos, kurių metu prieš susidarant molekuliniam azotui (N₂) išsiskiria atominis azotas (N), kadangi atominis atomas difunduoja į metalo paviršinį sluoksnį (Lee *et al.* 2010). Geležies ir azoto diagrama (10 pav.) atspindi metalurginių fazių priklausomybę pagal azoto kiekį ir temperatūrą. Azoto tirpimas ferite 400-580 °C temperatūroje yra labai mažas (< 0,1 % masės).

Stabilioje Fe – N sistemoje pusiausviri yra α ir γ azoto kietieji tirpalai geležyje ir dujinis azotas. Tačiau, kaip ir Fe – C sistemoje didžiausią reikšmę turi Fe – N sistema. Metastabilioje Fe – N sistemoje susidaro tokios fazės: α fazė – įzotintas feritas, γ fazė – įzotintas austenitas, γ' fazė kietasis tirpalas Fe₂N nitrido bazėje, ε fazė – Fe₂N.

Fe₂N nitridas, susidarantis pusiausvyrą su amoniaku, patvarus iki 450 °C temperatūros. Aukštesnėse temperatūrose amoniako atmosferoje jis suskyla net esant ir nedideliems vandenilio kiekiams (Ambroza ir Kavaliauskienė, 2011). Termochemiškai įzotinant metalą medžiagos širdis

nepasikeičia (Belahssen, 2013). Nuo azotinimo trukmės ir temperatūros priklauso azotinimo gylis ir difuzinio sluoksnio kietumas (Ahn and Lee, 2008).



10 pav. Geležies – azoto pusiausvyros diagrama

Pirmiausia susidaro neprisotinto α tirpalo ruožas. Po kurio laiko pasiekama prisotinimo koncentracija. Stebint mikrostruktūrą, visas α fazės ruožo sritis nematoma. paprastai įazotinto sluoksnio storis apima α' fazę, kurioje išsiskyrę pertekliniai γ' fazės kristalai. Azotui iš aplinkos nenutrūkstamai difunduojant į metalo paviršių, persotinama α fazė ir įvyksta perkristalizacija $\alpha \rightarrow \gamma'$. Dažniausiai pirminiai γ' fazės kristalai susidaro tose vietose, kur α tirpalo grūdelių ribos išeina į paviršių. Azotui difunduojant į γ' fazėje, fazių skyrimo ribuose α fazėje išsaugoma prisotinimo koncentracija. Dėl atomų difuzijos γ' fazės ruožas plėtėja ir perkristalizacija $\alpha \rightarrow \gamma'$ slenka į metalo gylį. Kietajam tirpalui γ' persotinus azoto atomais, paviršiuje susidaro heksogoninė ϵ fazės užuomazga, kuri yra pastovi esant didesnei azoto koncentracijai. Sluoksniui auštant, dviejų fazių sritis – $\alpha + \gamma'$ ir $\epsilon + \gamma'$ – susidaro skylant α , γ' ir ϵ (Ambroza ir Kavaliauskienė, 2011).

1.5. Korozijos įvertinimo metodai

Korozinis pažeidimas – tai korozijos poveikis, bloginantis metalo aplinkos ar techninės sistemos, kurios dalis jie yra, funkcinės charakteristikas.

Korozijos procesas gali būti įvertinamas *kokybiškai*, kai vizualiai įvertimas korozijos židinių atsiradimas, spalva ir paplitimas. Taip pat būti įvertintas laikas iki pirmo korozijos židinio atsiradimo bei korozijos taškų skaičius ploto vienetu.

Vizualiniams metodams priskiriamas klasikinis *cheminis metodas*, kai specialiu reagentu išryškinama koroduojanti anodo zona ir katodiniai plotai. Šis būdas taikomas ir vamzdžių suvirinimo siūlių tinkamo metalo parinkimui ir kontrolei.

Korozijos procesas *kiekybiškai* įvertinamas svorio, tūrio bei mechaninių ir fizikinių metalo savybių kitimo metodais.

Svorio metodas. Jeigu korozija yra ištisinė ir tolygi, tai sukorodavusio metalo sluoksnio storis tiesiai proporcingas bandinių masės pokyčiui. Jeigu korozijos produktai blogai sukibę su metalo – pagrindu ir lengvai nubyra arba gali būti lengvai nuvalomi, tai korozijos greitis nustatomas bandinio masės sumažėjimo. Jei korozijos produktai gerai sukibę tai nustatomas bandinių svorio padidėjimas.

Tūrio metodas. Naudojant šį metodą matuojamas korozijos metu išsiskiriančių arba sugeriamų dujų tūris. Išsiskiriančio vandenilio tūris nustatomas korozimetru, kurį sudaro biuretė ir dujas surenkantis piltuvėlis.

Mechaninių ir fizikinių savybių kitimo metodas. Šis metodas naudojamas esant tolygiai ir netolygiai korozijai. Informacija apie korozijos greitį gaunama tiriant bandinių atsparumą tempimui. Korozijos rodiklis gali būti apskaičiuotas ir pagal kitų mechaninių charakteristikų pokyčius. Metodas nėra tikslus, o jo tikslumas priklauso nuo bandinio pradinio skerspjūvio. Kuo mažesnis skerspjūvis, tuo didesnis charakteristikos pokytis ir tikslesnis rezultatas. Šis metodas naudojamas matuojant vielos, vamzdžių, lakštinių metalų korozijos greitį.

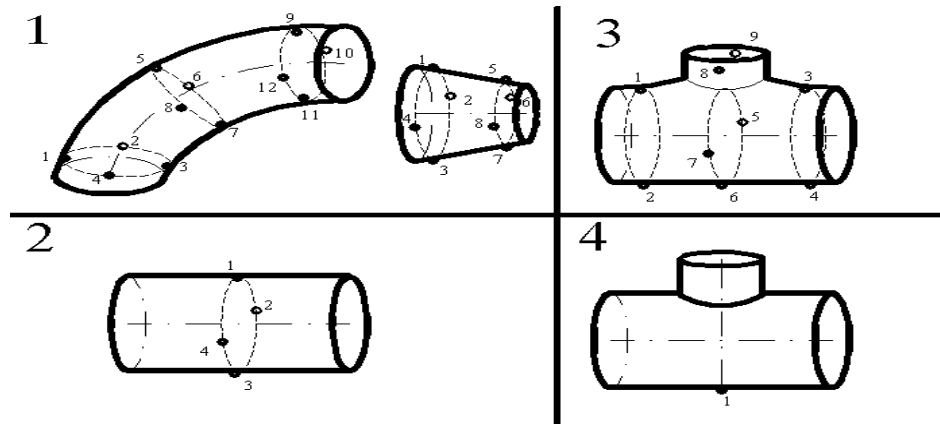
Metalų atsparumas gali būti įvertinamas pagal korozijos užimamą paviršių. Taip pat korozijai įvertinti naudojama dešimties balų skalė (1 lentelė) (Šulčius 2006).

1 lentelė. Metalų atsparumo korozijai skalė

| Atsparumo grupė | G, mm/metus | Balai |
|----------------------|-------------|-------|
| Absoliučiai atsparūs | <0,001 | 1 |
| Labai atsparūs | 0,001-0,005 | 2 |
| | 0,005-0,01 | 3 |
| Atsparūs | 0,01-0,05 | 4 |
| | 0,05-0,1 | 5 |
| Sumažinto atsparumo | 0,1-0,5 | 6 |
| | 0,5-1,0 | 7 |
| Mažai atsparūs | 1,0-5,0 | 8 |
| | 5,0-10,0 | 9 |
| Neatsparūs | >10,0 | 10 |

1.5.1. Korozijos greičio įvertinimas AB „Orlen Lietuva“

AB „Orlian Lietuva“ bendrovėje korozijos greičiui įvertinti naudojamos ultragarsinis metodas, atliekant vamzdynų sienelių storio matavimus. Matavimo taškai kiekvienam skirtingam elementui, atliekant matavimus ultragarsiniu metodu, paruošiami kaip nurodyta 11 paveiksle.



11 pav. Skirtingų vamzdyno elementų matavimo taškai. 1 – alkūniam 90° ir perėjimo sujungimui, 2 – paprastam vamzdžiui, 3 – trišakiui, 4 – atvamzdžiui.

Sienelės storio matavimai perėjimams, tritaškiams, alkūnėms, vamzdžiams kraštinės dalyje vykdomos kuo arčiau suvirinto sujungimo – 5 ÷ 10 mm. Atliekant matavimus vamzdynų sienelės turi būti nuvalomos iki metalo.

Likęs vamzdyno tarnavimo laikas nustatomas naudojant 1 formulę:

$$\text{Likęs vamzdyno tarnavimo laikas (metai)} = \frac{t_{\text{faktinis}} - t_{\text{skaičiuotinas}}}{KG}, \quad (1)$$

čia:

t_{faktinis} – tikrinimo metu nustatytas faktinis minimalus sienelės storis *mm*;

$t_{\text{skaičiuotinas}}$ – skaičiuotinas reikiamas ribinis dalies ar zonos storis, *mm*;

KG – korozijos greitis per metus, *mm per metus*.

Ilgalaikis vamzdyno korozijos greitis skaičiuojamas, naudojant 2 formulę:

$$KG_{\text{ilgalaikis}} = \frac{t_{\text{pradinis}} - t_{\text{paskutinis}}}{T_{\text{ilgalaikis}}} \cdot K, \quad (2)$$

čia:

t_{pradinis} – pradinis tikrinamos sienelės storis *mm*;

$t_{\text{paskutinis vid.}}$ – vidutinis paskutinio tikrinimo metu nustatytas sienelės storis, *mm*;

$T_{\text{ilgalaikis}}$ – laikas (metai) tarp paskutinio ir ankstesnio tikrinimų;

$K=0,75$ – koeficientas, įvertinantis skirtumą tarp vidutinio numatomo korozijos greičio ir garantuojamo korozijos greičio, norint užtikrinti saugų eksploatacijos laikotarpį.

Trumpalaikis vamzdyno korozijos greitis skaičiuojamas, naudojant 3 formulę:

$$KG_{\text{trumpalaikis}} = \frac{t_{\text{ankstesnisvid}} - t_{\text{paskutinisvid}}}{T_{\text{trumpalaikis}}} \cdot K, \quad (3)$$

čia:

$t_{\text{ankstesnis vid.}}$ – vidutinis ankstesnio tikrinimo metu nustatytas sienelės storis, *mm*;

$T_{\text{trumpalaikis}}$ – laikas tarp paskutinio ir ankstesnio tikrinimo, metais.

Nustatant atskirų vamzdynų, kurios eksploatuojant veikia cikliškos apkrovos, aukšta temperatūra, vandenilio terpė ir pan., turi būti atsižvelgiama į darbo reasursą į ciklų skaičių, atidirbtą laiką bei terpės poveikį. Techninės būklės tikrinimo periodiškumas neturi būti didesnis už pusę vamzdyno naudojimo resursą, bet ne retesnis kaip kas 10 metų. tai turi būti įforminta atitinkamu bendru įgaliotos įstaigos ir diagnostikos dokumentu (AB „Orlen Lietuva“, 2010).

2. TYRIMO OBJEKTAS

Akcinė bendrovė „ORLEN Lietuva“ valdo vienintelę Baltijos šalyse naftos produktų gamyklą, naftotiekių ir produktotiekių tinklą bei jūrinį naftos terminalą. Bendrovė per savo dukterinę įmonę AB "Ventus - Nafta" taip pat valdo VENTUS ir ORLEN LIETUVA degalinių tinklą. Pagrindinės bendrovės AB „ORLEN Lietuva“ veiklos sritys yra naftos produktų gamyba ir prekyba. Naftos perdirbimo įmonėje per metus perdirbama apie 10 mln. tonų naftos. AB „ORLEN Lietuva“ yra viena žinomiausių ir itin didelę įtaką Lietuvos ekonomikai darančių bendrovių. Ji yra didžiausia šalyje mokesčių mokėtoja, didžiausia Lietuvos bendrovė pagal pajamas ir viena didžiausių šalies eksportuotojų. Bendrovė - svarbiausia benzino ir dyzelino tiekėja Lietuvoje, Latvijoje ir Estijoje. Savo produkciją bendrovė taip pat eksportuoja į Vakarų Europą, JAV, Ukrainą ir kt. šalis. Šiuo metu Bendrovė vykdo modernizavimo programą, kuria siekiama didinti veiklos efektyvumą, gerinti produktų kokybę, užtikrinti saugą darbe ir aplinkos išsaugojimą ateities kartoms.

AB ORLEN Lietuva tikslas – kompleksinis naftos perdirbimas ir naftos produktų gamyba. Nafta yra daugelio medžiagų mišinys. Kiekviena iš šių medžiagų turi tik jai būdingą virimo temperatūrą, kuri labai priklauso nuo slėgio. Cheminiai procesai vykdomi naudojant katalizatorius — tai leidžia reikiamas reakcijas vykdyti esant žemesnėms temperatūroms, iš vengti junginių skilimo ir gauti tikslinius produktus.

Korozijos problemos yra neišvengiamos naftos perdirbimo pramonėje dėl sudėtingų darbo sąlygų: aukštos temperatūros, aukšto slėgio, turbulencijos (Nasirpouri et al. 2014).

Naftos perdirbimo įmonėse dėl gamybos ypatumų susidaro daug metalams agresyvių terpių. Tai daugiausia sieros junginių turinčios terpės, kurios sukelia koroziją ir padaro didelę žalą įmonės įrenginiams (Javaherdashti et al. 2013).

AB „ORLEN Lietuva“ vamzdynų techninės būklės tikrinimo tikslas – nustatyti, ar vamzdynai gali iki kito patikrinimo patikimai veikti esamomis jų naudojimo sąlygomis atsižvelgiant į jų korozinio bei mechaninio dėvėjimosi laipsnį, darbo valandų skaičių, nustatyti kito patikrinimo terminus.

Vamzdynų išsamios techninės būklės tikrinimo metu ypatingas dėmesys turi būti atkreipiamas į šiuos defektus:

- plyšiai, atsiradę dėl aplinkos poveikio, dėl nuovargio;
- šliaužiantieji plyšiai;
- lūžimas dėl trapumo;
- metalo atsisluoksniavimo defektus, išgaubas, įdubas, įdrėskimus, pleištinis defektus ir kitus mechaninius ir korozinius defektus;
- suvirinimo defektus ir ypač įtrūkius;

- vamzdyno elementų likutinį sienelės storį.

Vamzdynų išsamios techninės būklės tikrinimo metu būtina stebėti vamzdyno zonas, kuriose yra didžiausia tikimybė defektams susidaryti ar korozijai, erozijai vykti:

- įpurškimo taškus;
- aklinas atšakas;
- koroziją po apmušalais ar įdėklais;
- technologiniam procesui būdingas vamzdyno vietas ir lokalią koroziją tam tikriems vamzdynams ar jų sistemoms;
- koroziją atraminiuose taškuose;
- rasos taško koroziją (Slėginių vamzdynų naudojimo instrukcija Nr. BM -4).

Labiausiai korozijos pažeidžiami vakuuminio distiliato ir kondensato valymo blokų įrenginiai, kurie tiesiogiai kontaktuoja su nevalytu techniniu kondensatu ir vakuuminiu distiliatu. Iš jų išskiriama įranga, kuri pagaminta iš plieno C20, per kurią teka kondensatas ir vakuuminis distiliatas. Daugiausia yra pažeidžiamos vamzdyno alkūnės, bei vamzdžiai, kurie prijungti prie orinių aušintuvų bei šilumokaičių, kurie kontaktuoja su nevalytu techniniu kondensatu ir vakuuminiu distiliatu (BM – 4 slėginių vamzdynų eksploatavimo instrukciją).

Vakuuminio distiliato hidrovalymo procesas skirtas vakuuminio distiliato (katalizinio krekingo žaliavos) hidrogenizaciniam perdirbimui sumažinant jame sieros, azoto ir deguonies turinčių junginių, bei metalų ir policiklinių aromatinių junginių kiekį. Be to, žaliavos koksuojamumui sumažinti, siekiant padidinti šviesių naftos produktų išeią ir pagerinti krekingo produktų kokybę, bei sumažinti sieros ir azoto junginių išmetimą į atmosferą taip pat leidžia išvengti tolesniame perdirbime naudojamų aparatų korozijos (12 pav).

Hidrovalymo proceso sąlygos priklauso nuo cheminės bei frakcinės žaliavos sudėties, nusierinimo laipsnio, naudojamo katalizatoriaus bei jo aktyvumo. Pagrindiniai parametrai, charakterizuojantys hidrovalymo procesą, yra šie: temperatūra, slėgis, žaliavos tūrinis padavimo greitis ir vandenilio dujų cirkuliacijos kartotinumai, priklausomai nuo žaliavos kiekio.

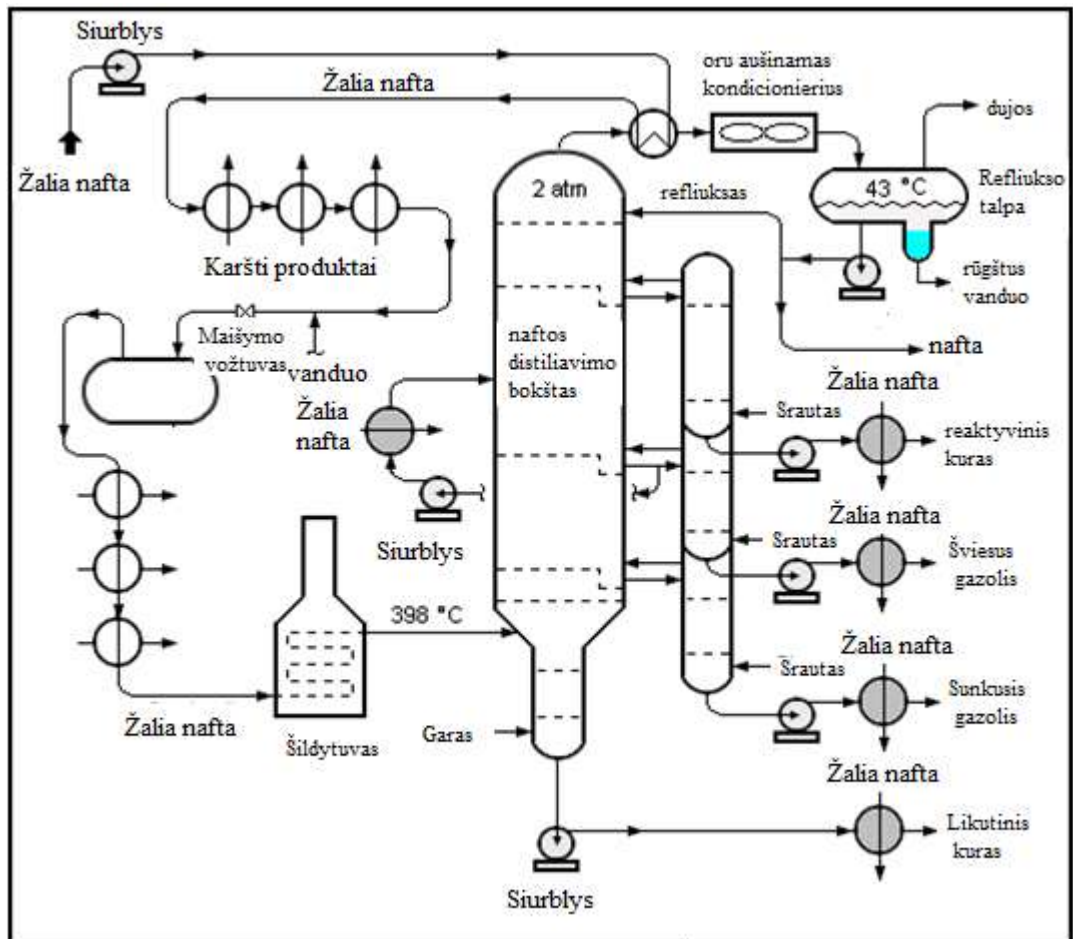
Žaliava :

- nehidrovalytas vakuuminis distiliatas (fr. 350-540 °C);
- vandenilinės dujos.

Produkcija:

- hidrovalytas vakuuminis distiliatas (fr. 350-540 °C), naudojamas kaip katalizinio krekingo proceso žaliava;
- vakuuminio distiliato hidrovalymo benzinas, naudojamas kaip žalios naftos komponentas;

- dyzelinis distiliatas (fr. 160-370 °C), naudojamas kaip dyzelino hidrovalymo proceso žaliavos komponentas ir vandenilio dujų cirkuliacijos kartotinumai, priklausomai nuo žaliavos kiekio.



12 Pav. Vakuuminio distiliato technologinė schema

Technologinis kondensatas buferinėje talpoje surenkamas iš:

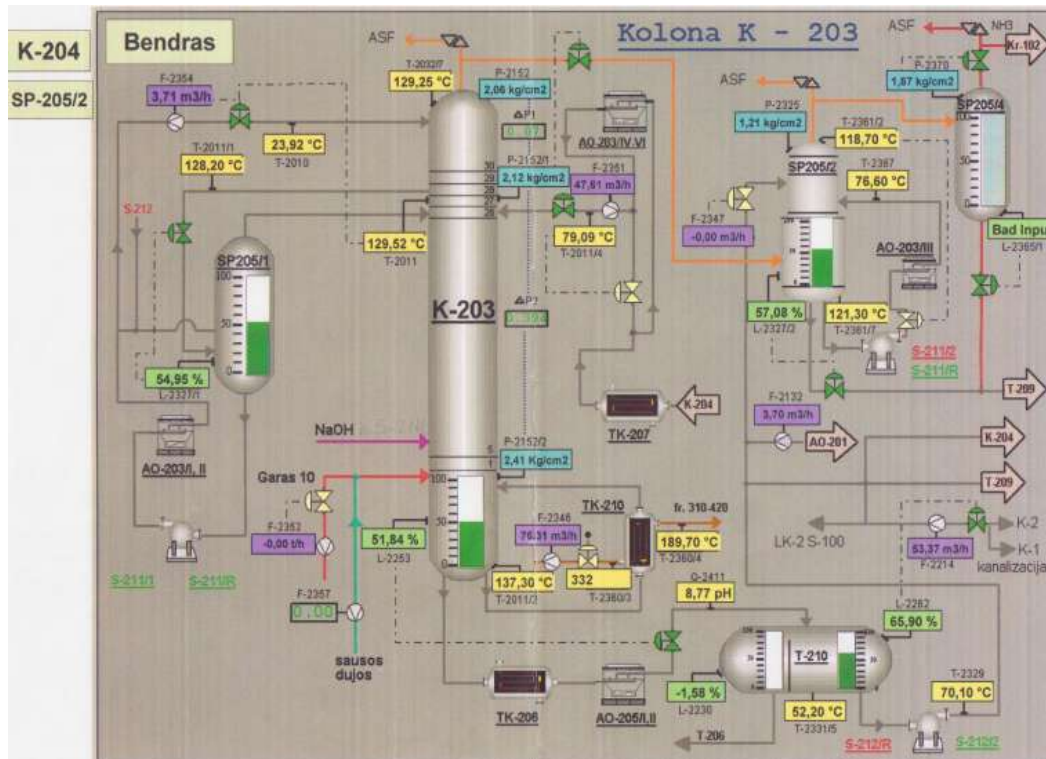
- vakuuminio distiliato hidrovalymo proceso didelio slėgio separatoriaus ir refluksų talpos;
- katalizinio krekingo proceso technologinio kondensato dujų skirtuvo;
- gudrono visbrekingo proceso refluksų talpų;
- dujų frakcionavimo ir absorbcijos blokų aparatų;
- kompleksų LK-1 ir LK-2 technologinių įrenginių.

Technologinio kondensato valymo procesas vyksta nepertraukiamai ir susideda iš dviejų stadijų (13 pav):

- vandenilio sulfido išgarinimo iš technologinio kondensato, kuris vykdomas H₂S išgarinimo kolonoje;

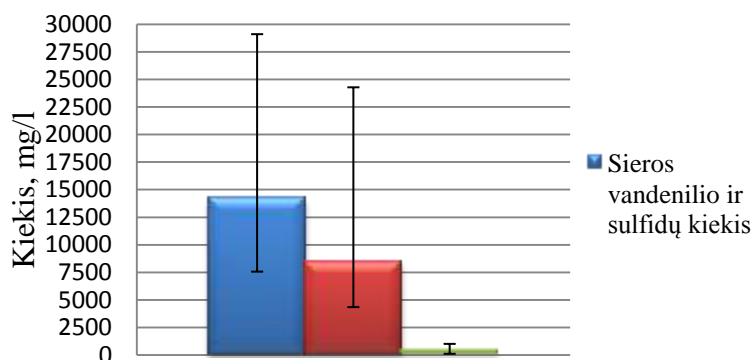
- amoniako išgarinimo iš technologinio kondensato, kuris vykdomas amoniako išgarinim kolonoje.

Išvalytas technologinis kondensatas siurbliais per orinius aušintuvus išvedamas iš įrenginio į naftos elektrinio nudruskinimo procesą, kuriame panaudojamas žaliai naftai praplauti, arba išvedamas į valymo įrengimų cechą.



13 pav. Kondensato valymo bloko schema

Žemiau yra pateikta nevalyto techninio kondensato ir vakuuminio distiliato cheminės sudėtis. Techninio kondensato ir vakuuminio distiliato tyrimai buvo atlikti įmonės Aplinkos tyrimų laboratorijoje pagal LR galiojančius standartus ir AB „Orlen Lietuva“ vidaus Standartinės veiklos procedūras).



14 pav. Techninio kondensato cheminė sudėtis

Iš diagramos (14 pav.) matome jog techninis kondensatas yra labai smarkiai užterštas sieros ir amonio azoto ($\text{NH}_4\text{-N}$) jungiais. Sieros vandenilio ir sulfidų kiekis gali svyruoti nuo 7558 iki 29097 mg/l. Vidutinis sieros vandenilio ir sulfidų kiekis siekia 14184 mg/l. Amonio azoto ($\text{NH}_4\text{-N}$) kiekis gali kisti nuo 4336 iki 24277mg/l. Vidutinis amonio azoto kiekis siekia 8464 mg/l. Techninio kondensato vidutinė pH reikšmė 8,62.

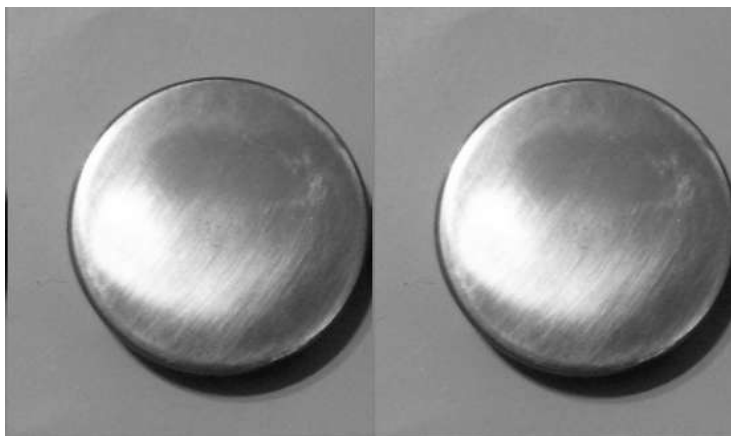
Vakuuminiam kondensate sieros kiekis gali siekti nuo 1,54 iki 2,19 %. Vidutinis sieros kiekis siekia 1,9 %. Vidutinis vakuuminio distiliato tankis yra 923 kg/m^3 .

3. TYRIMO METODAI

3.1. Bandinių įazotinimas išlydytos druskos vonioje

Įazotinimui buvo naudojami bandiniai pagaminti iš anglinio konstrukcinio plieno – plieno C20. Bandinių paviršiai buvo nušlifuoti.

Korozijos tyrimui iš plieno buvo išpjauti bandiniai 40 mm skersmens ir 10 mm storio (15 pav).



15 pav. Bandiniai korozijos tyrimui

Tempimo bandymui bandiniai buvo pagaminti vadovaujantis standartu LST EN ISO 6892-1:2009. Bandiniai buvo pagaminti 10 mm skersmens iš plieno C20 (16 pav.).



16 pav. Bandinys tempimo bandymui

Paruošti azotinimui bandiniai buvo sudedami į metalinę 140x90x10 mm dydžio vonelę, kuri vėliau pripildoma natrio nitrato (NaNO_3) druska. Vonelė yra su atviru viršumi ir 5 mm storio sienelėmis (17 pav.).



17 pav. Druskos vonelė: 1 – metalinė vonelė, 2 – bandinys, - 3 – Natrio nitrato (NaNO_3) druska

Vonelė yra įdedama į mufelinę kaitinimo krosnį. Nustatoma 640°C azotinimo temperatūra, kurią krosnis pasiekia per 60 min. Bandiniai prie pastovios 640°C temperatūros išlaikomi 3 valandas.

Po azotinimo mufelinė krosnis yra išjungžiama ir bandiniai išimami iš druskų vonios ir aušinami ore.

3.2. Plieno scheminės sudėties nustatymas

Plieno 20 cheminės sudėties nustatymui buvo naudojamas lydinių analizatorius – optinės emisijos spektrometras „Thermo Scientific ARL „QuantoDesk“ su kompiuterine sąsaja (18 pav.). Cheminė analizė atliekama naudojant argono dujas. Galima nustatyti 16 cheminių elementų: Fe, C, Si, Mn, P, S, Cr, Ni, Mo, Cu, Al, Ti, V, Co, Nb, W.

Spektrometro veikimas pagrįstas rentgeno spinduliais apšviesto paviršiaus emituojamų elektronų spektrų energijų analize. Informacija apie cheminius ryšius gaunama iš fotoelektronų emisijos smailių poslinkių. Gylis, iš kurio gaunama informacija, siekia iki 10 nm. Didesnio gylio profiliavimą galima atlikti naudojant joninį ėsdinimą.

Cheminės sudėties nustatymui buvo naudojami 40 mm ir 10 mm aukščio bandiniai, kurių paviršius buvo nušlifuotas.



18 pav. Thermo Scientific ARL QuantoDesk spektrometras

3.3. Sieros kiekio nustatymas

Sieros vandenilio ir sulfidų kiekio nustatymas techniniame kondensate.

Sieros vandenilis ir sulfidai nusodinami kadmio acetato tirpalu, nuosėdos nufiltruojamos, ištirpinamos druskos rūgštyje, išsiskyres sieros vandenilis suoksiduojamas jodu, o jodo perteklius nutitruojamas tiosulfato tirpalu. Mažiausia nustatoma šiuo metodu sieros vandenilio koncentracija – 0,5 mg/ (Unifikuoti... 1994).

Gauti rezultatai apskaičiuojami pagal formulę:

$$X = \frac{(a - b) \cdot N \cdot 17.04 \cdot 1000}{V}; \quad (4)$$

čia:

X – sieros vandenilio ir sulfidų suminė koncentracija tiriamajame vandenyje mg/l,

a – 25 ml 0,05 N jodo tirpalui nutitruoti suvartoto natrio tiosulfato tūris ml,

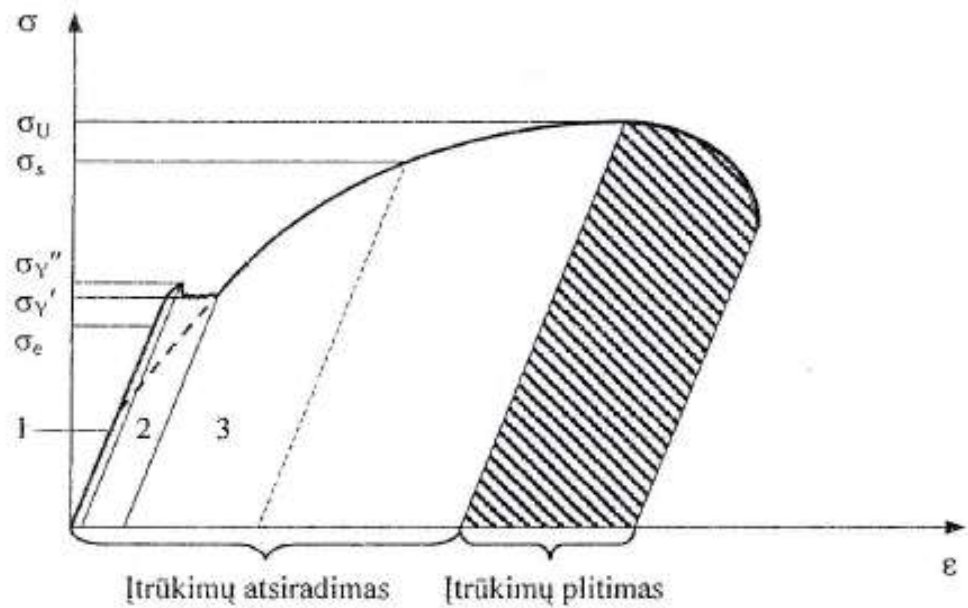
b – jodo likučiui nutitruoti suvartoto natrio tiosulfato tūris ml,

V – analizuoto mėginio tūris ml.

3.4. Statinio tempimo bandymai

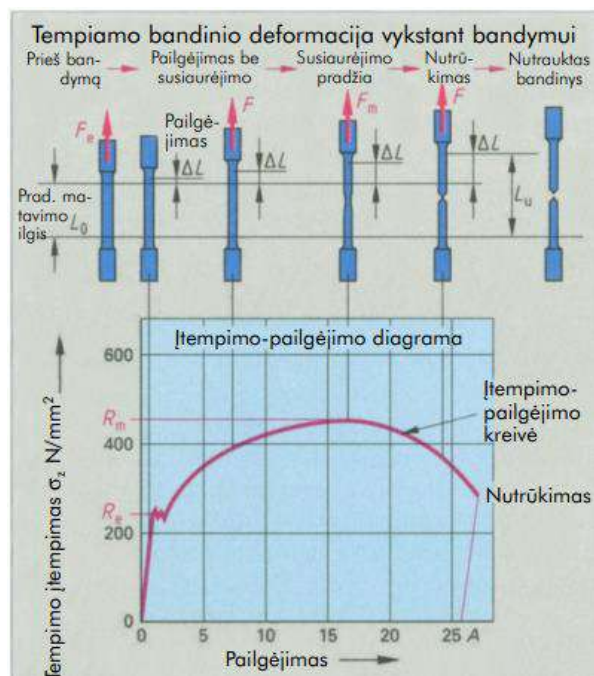
Tempimo bandymo tikslas yra nustatyti medžiagos stiprumo, tamprumo ir plastiškumo rodiklius t.y. rodiklius, kurie inžineriniu požiūriu pakankamai visapusiškai atspindi svarbiausias mechanines savybes.

Daugumos polikristalinių metalų ir lydinių, turinčių kristalinę gardelę, tempimo kreivė yra 19 paveiksle pavaizduotos formos.



19 pav. Statinio deformavimo periodai ir stadijos

Visas deformavimo ir suirimo procesas dalijamas į du pagrindinius periodus – įtrūkimų atsiradimo periodą ir įtrūkimo plitimo periodą. Statinės deformacijos atveju plastinę deformaciją ir pažeidimus, kurie susikaupia prieš atsirandant kakliukui, galima priskirti įtrūkimų atsiradimo periodui, o kakliuko atsiradimą ir po to vykstantį suirimą – įtrūkimų plitimo periodu (20 pav.).



20 pav. tempiamo bandinio deformacija vykstant bandymui

Išskiriamos trys įtrūkimų atsiradimo stadijos: pirmoji stadija – mikrotakumo stadija. Ji tęsiasi nuo pat statinio apkrovimo pradžios iki tol, kol takumo aikštelėje atsiranda pirmosios slydimo linijos. Šioje stadijoje galima ištirti tokias charakteristikas kaip proporcingumo ribą ir tamprumo ribą. Antra – takumo stadija, kurioje pastebima nehomogeniška deformacija praeinanti per visą bandinio darbinės dalies ilgį. Trečioji – deformacinio sustiprinimo stadija. Šioje stadijoje metalo paviršiniame sluoksnyje atsiranda labai maži mikroįtrūkimai (Vilys ir kt., 2002).

Metalo tempimo bandymas buvo atliekami pagal standartą *LST EN ISO 6892 – 1:2009*. „*Metalai Tempimo bandymai. 1 dalis. Bandymo kambario temperatūroje metodas*“.

Metalo tempimo bandymui atlikti buvo naudojama elektromechaninė universalinė tempimo – gniuždymo bandymų mašina Zwick/Roell Z100 (21 pav.) su kompiuterine sąsaja. Šiuo įrenginiu galima apkrauti bandinį iki 100kN. Bandymo greitis gali būti keičiamas nuo 0,0005 iki 600mm/s.



21 pav. Zwick/Roell Z100 bandymo mašina

Vadovaujantis standartu *LST EN ISO 6892 – 1:2009* tempimo bandymams buvo pagaminti 10 mm skersmens bandiniai iš plieno C20 (16 pav.)

Tempimo bandymams buvo naudojami neįzotinti ir įzotinti bandiniai. Tempimo bandinių Azotinimas buvo atliktas esant 640°C temperatūrai. Azotavimo trukmė 3 ir 6 valandos. Azotinama išlydytų natrio nitrato (NaNO₃) druskų terpėje. Bandiniai buvo tempiami 0,05 mm/s greičiu.

Nustatant įzotinto plieno C20 takumo, stiprumo ribas ir santykį pailgėjimą buvo atliekami skaičiavimai.

Apskaičiuojame bandinio skerspjūvio plotą:

$$A_0 = \frac{\pi d^2}{4}, \text{ mm}^2; \quad (5)$$

Čia:

d – bandinio skersmuo, mm.

Takumo ribą apskaičiuojame pagal formulę:

$$R_p = \frac{F_{p0,2}}{A_0}, MPa; \quad (6)$$

Čia:

$F_{p0,2}$ - takumo jėga, N;

A_0 – bandinio skersmuo, mm².

Stiprumo ribą apskaičiuojame pagal formulę:

$$R_m = \frac{F_m}{A_0}, MPa; \quad (7)$$

Čia:

F_m – stiprumo jėga, N.

Santykinį pailgėjimą apskaičiuojame pagal formulę:

$$A = \frac{L_u - L_o}{L_o} \times 100, \%; \quad (8)$$

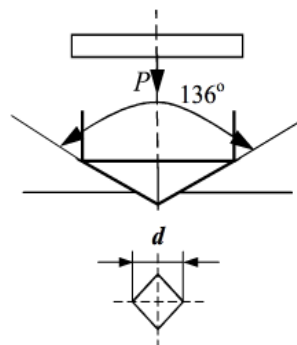
Čia:

L_o – Pradinis bandinio darbinis ilgis, mm;

L_u - Bandinio ilgis po bandymo, mm.

3.5. Plieno kietumo matavimas

Kietumas – medžiagos savybė priešintis kietesnės medžiagos skverbimuisi į ją. Plieno kietumas buvo nustatomas Vikerso metodu (HV). Kietumui nustatyti buvo naudojamas INNOVATEST NEXUS 4503 kietmatis (22 pav). Kietumą matuojant Vikerso būdu (HV) spaudžiama keturkampė piramidė (indektorius), kurios kampas tarp priešingų briaunų yra 136°C. Kietumas geriausia apibūdina medžiagos pasipriešinimą vietinei deformacijai, leidžia spręsti atsparumą dilimui, taip pat susijęs su medžiagos stiprumu ir plastiškumu. Metalų kietumas buvo nustatomas tam tikra jėga įspaudus nustatyto dydžio antgalį – indikatorių ir išmatavus įspaudos plotą.



22 pav. INNOVATEST NEXUS 4503 kietmatis ir kietumo matavimo Vickerso būdu schema

3.6. Korozijos tyrimo metodika

Korozijos tyrimams buvo naudojamos terpės, kurios paimtos iš AB „Orlen Lietuva“ tai:

- Nehidrovalytas vakuuminis distiliatas;
- techninis kondensatas;

Technologinio kondensato mėginiai analizei buvo paimti iš AB „ORLEN Lietuva“ įmonės talpų T-209 (prieš valymą).

Nehidrovalyto vakuuminio distiliato mėginiai analizei buvo paimti ir AB „ORLEN Lietuva“ įmonės KT S-001/1.

Korozijos tyrimams buvo naudojami 40 mm skersmens ir 10 mm aukščio neįzotinti bandiniai ir įzotinti bandiniai (23 pav.).



23 pav. Bandiniai prieš azotinimą ir po azotinimo

Bandiniai sudedami į stiklinius indus, kurie pripildomi korozijos terpėmis (vakuuminis distiliatu ir techniniu kondensatu) (24 pav). Mėginiai laikomi 50°C temperatūroje. Kas 14 dienų buvo valomi nuo korozijos produktų ir sveriami. Korozijos bandiniai buvo išlaikomi 3-5 minutes citrinos rūgštyje, po to bandiniai gerai nuplaunami šiltu vandeniu ir išdžiovinami. Ant bandinio susidariusios apnašos buvo nutrinamos minkštu pieštukinių trintuku, nuvalomi acetonu ir pasveriami.



24 pav. Korozijos bandymams paruošti mėginiai

Bandinių svėrimui buvo naudojamos analitinės svarstyklės (KERN ABJ 220-4M), kurių tikslumas yra 0,0001 g.

3.7. Korozijos greičio nustatymas svorio metodu

Korozijos greitis išreiškiamas bandinio masės pokyčiu, tenkančiu paviršiaus ploto vienetui per laiko vienetą:

$$R = \frac{\Delta m}{S \cdot t}; \quad (9)$$

čia:

R – korozijos masinis greičio rodiklis, g/m²d;

Δm – masės nuostolis, g;

S – pradinis veikiamojo bandinio paviršiaus plotas, m²;

t – veikimo laikas dienos.

Korozijos greičio apskaičiavimo rodiklis pateikiamas kaip įsiskverbimo (giluminis) rodiklis, yra masės nuostolis per laiko vienetą:

$$K = \frac{\Delta m \cdot 365 \cdot 1000}{S \cdot t \cdot q}; \quad (10)$$

čia:

K – įsiskverbimo rodiklis, mm/metus;

Δm - masės nuostolis, g;

S – pradinis veikiamojo bandinio paviršiaus plotas, mm²;

t – veikimo laikas, dienos;

q - bandinio tankis.

4. TYRIMO REZULTATI IR JŲ APTARIMAS

4.1. Įazotavimo įtaka plieno mechaninėms savybėms

Tyrimui buvo pasirinktas atkaitintas (900 °C, 2h) anglinis konstrukcinis plienas (plieno markė – C20), iš kurio gaminamos vakuuminio distiliato ir techninio kondensato valymo bloku įrenginių detalės. Tiriamo plieno cheminė sudėtis yra pateikiama 2 lentelėje.

2 lentelė. plieno (C20) procentinė cheminė sudėtis

| Elementai | <i>Fe</i> | <i>C</i> | <i>Si</i> | <i>Mn</i> | <i>P</i> | <i>S</i> | <i>Cr</i> | <i>Ni</i> |
|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|
| Kiekis, % | 97,53 | 0,20 | 0,53 | 0,54 | 0,01 | 0,01 | 0,07 | 0,04 |

| Elementai | <i>Mo</i> | <i>Cu</i> | <i>Al</i> | <i>Ti</i> | <i>V</i> | <i>Co</i> | <i>Nb</i> | <i>W</i> |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|----------|
| Kiekis, % | 0,03 | 0,01 | 0,04 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,08 | 0,05 |

Plienas C20 yra mažaanglis plienas kuriame anglies yra nuo 0,08 iki 0,3 % C. Šis plienas plačiai naudojamas metalinių konstrukcijų ir paprastų mašinų detalių gamybai.

4.2. Statinio tempimo bandymo rezultatai

Iš pradžių buvo išmatuoti bandinių skerspjūvio matmenys, kurie pateikti 3 lentelėje:

3 lentelė. Bandinių skerspjūvio matmenys.

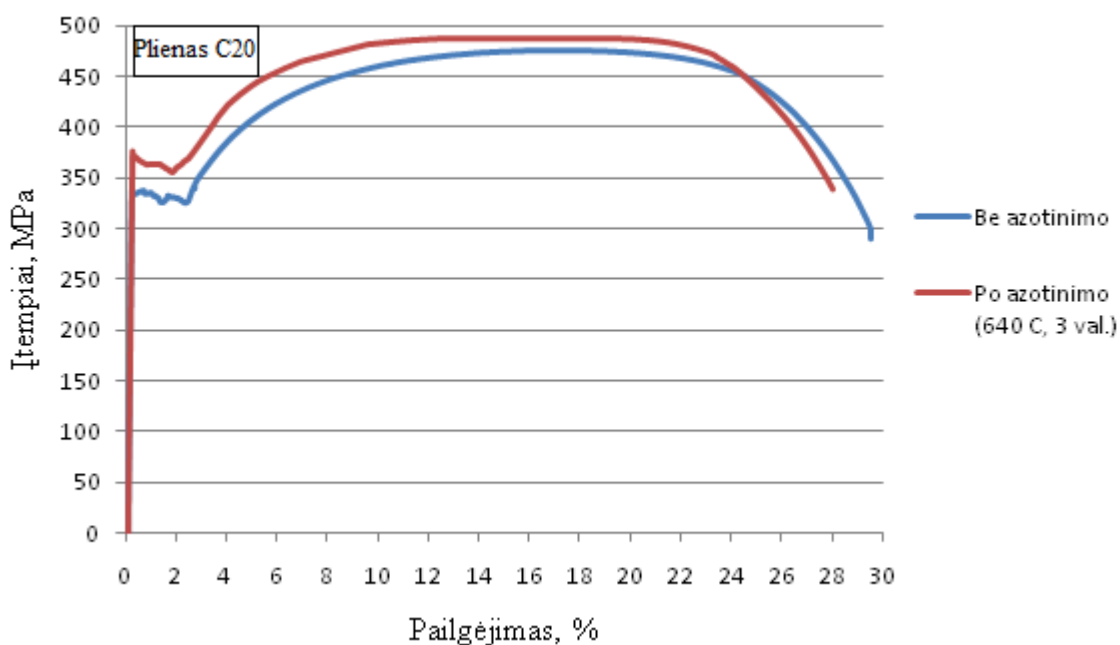
| Bandinys | Skersmuo d, mm | Skerspjūvio plotas A ₀ , mm ² |
|----------------------------------|----------------|---|
| Be apdorojimo | 9,54 | 71,48 |
| Įazotintas bandinys 640 °C 3val. | 9,41 | 69,60 |
| Įazotintas bandinys 640 °C 6 val | 9,76 | 74,82 |

Tam, kad įvertinti kaip pasikeičia įazotinto plieno C20 mechaninės savybės buvo paskaičiuotos takumo ribos (R_p) (6 formulė), stiprumo ribos (R_m) (7 formulė) ir santykinis pailgėjimas (A) (8 formulė). Bandymų rezultatai pateikti 4 lentelėje. Statinio tempimo bandymai parodė, jog taikant azotinimą skystoje natrio nitrato NaNO₃ druskų terpėje galima pagerinti plieno (C20) mechanines savybes. Sustiprinus detalių paviršių galima pagerinti visos medžiagos mechanines savybes ir kartu sudaromos sunkesnės sąlygos mikroįtrūkiams atsirasti.

4 lentelė. Plieno mechaninės savybės

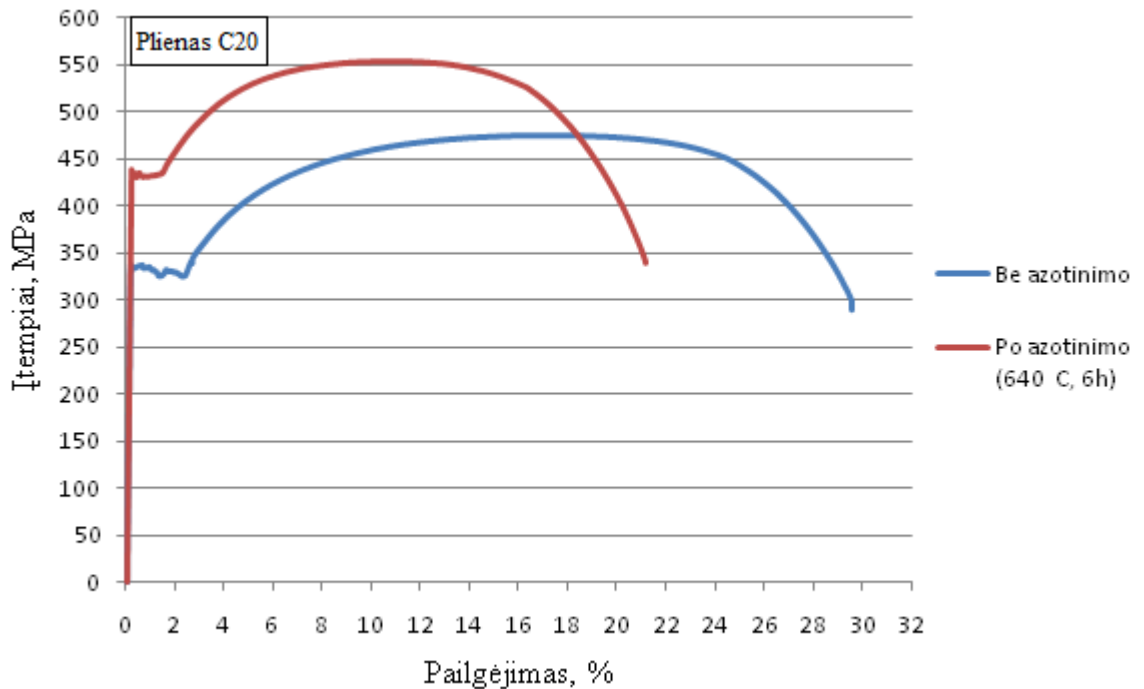
| Medžiaga | Paviršiaus apdorojimas | Paviršiaus sluoksnio sandara | Modifikuoto sluoksnio gylis, mm | Paviršiaus kietumas, HV | Takumo riba, R_p MPa | Stiprumo riba, R_m MPa | Santykinis pailgėjimas A, % |
|------------------------------------|--|--|---------------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| Plienas C20 (atkaitinta 900°C, 2h) | Be apdorojimo | Feritas su nedideliu perlito kiekiu | - | 139 | 336 | 475 | 29 |
| | Įazotinimas natrio nitrato (NaNO_3) terpėje 640°C, 3h | Nitridai $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$, Fe_4N | 1,1 | 151 | 370 | 480 | 28 |
| | Įazotinimas natrio nitrato (NaNO_3) terpėje 640°C, 6h | Nitridai $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$, Fe_4N | 1,3 | 165 | 434 | 551 | 21 |

Atlikus bandymus buvo gautos deformacijos kreivės:



25 pav. Plieno C20 tempimo kreivių formos kitimas

Statinio tempimo bandymai parodė, kad po įazotavimo 640°C, 3 val. bandinių iš plieno C20 stiprumo riba (R_m) padidėja 1%, takumo riba (R_p) padidėja 9,2 %, o santykinis pailgėjimas (A) sumažėja 3,4%. Po azotavimo takumo aikštelės ilgis sumažėjo apie 28,23% (25 pav.).



26 pav. Plieno C20 tempimo kreivių formos kitimas

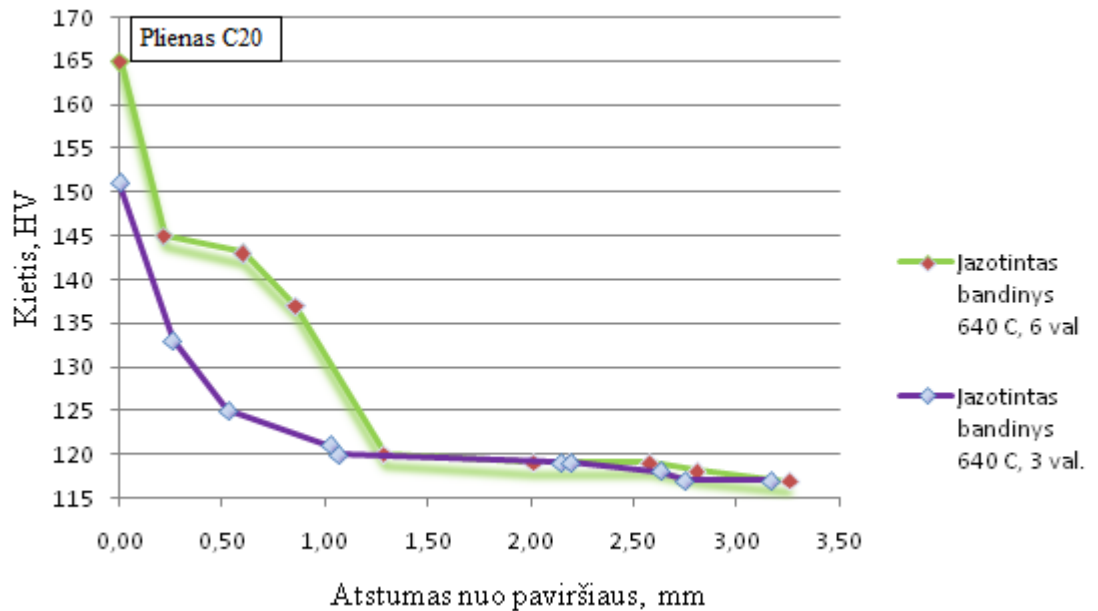
Statinio tempimo bandymai parodė, kad po įazotinimo 640 °C, 6 val. bandinių iš plieno C20 stiprumo riba (R_m) padidėjo 13,8 %, takumo riba (R_p) padidėjo 22,6%, o santykinis pailgėjimas (A) sumažėjo 27,6%. Po azotinimo takumo aikštelės ilgis sumažėjo 35,83% (26 pav.).

Atlikti statinio tempimo bandymai parodė, kad po azotinimo padidėja plieno stiprumo, takumo riba. Plieno C20 statinio tempimo kreivėse takumo aikštelės sumažėja, dėl paviršinio sukietinimo, kuo didesnis paviršiaus sukietinimo gylis tuo labiau sumažėja takumo aikštelė (Vilyus, 2007). Nuo azotinimo trukmės ir temperatūros priklauso azotinimo gylis ir difuzinio sluoksnio kietumas. Geriausi rezultatai buvo gauti azotinant bandinius 640 °C temperatūroje ir išlaikant 6 valandas.

4.3. Kietumo matavimo rezultatai

Po bandinių azotinimo (temperatūroje – 640 °C, trukmė – 3 val. ir temperatūroje 640 °C, trukmė – 6 val.) natrio nitrato (NaNO_3) druskų terpėje buvo atliekami kietumo matavimai ir sudaromos plieno C20 kietumo kitimo tolstant nuo bandinių paviršiaus kreivės (27 pav.).

Kietumo matavimo rezultatai parodė, kad ilgėjant azotinimo trukmei, didėja įazotinimo sluoksnio gylis ir kietis. Bandinių kietumas padidėja, dėl bandinio paviršiuje susidariusių fazių. Fazė ϵ , susidedanti iš Fe_{2-3}N nitridų, po ja γ' fazė, susidedanti iš Fe_4N nitridų, o giliau, kur azoto koncentracija mažiausia, susidaro azoto kietasis tirpalas ferite (Yeh *et al.* 2011).



27 pav. Įazotavimo įtaka plieno kietio pasiskirstymui įazotintame plieno C20 sluoksnyje

Kietumo matavimų rezultatai parodė (27 pav.), kad įazotinto plieno C20 paviršinio sluoksniu kietis padidėja, nepriklausomai nuo įazotavimo laiko, lyginant su šio plieno pagrindinės masės (šerdies) kiečiu. Po įazotavimo maksimalią reikšmę kietis įgauna bandinio paviršiuje. Tolstant nuo paviršiaus, įazotinto sluoksniu kietis mažėja, kol pasiekia pagrindinės metalo masės kietumą.

Po 3 val. azotavimo skystoje natrio nitrato (NaNO_3) terpėje sukietinimo (įazotinto) paviršinio sluoksniu gylis buvo 1,1 mm, po 6 val. 1,3 mm dydžio. Matome, kad padidinus azotavimo trukmę nuo 3 val. iki 6 val., įazotinto plieno paviršius padidėja nuo 151 HV iki 165 HV, o įazotavimo gylis nuo 1,1 iki 1,3 mm atitinkamai.

Ištyrus plieno C20 mechanines savybes buvo nustatyta, kad mechaninės savybės labai priklauso nuo paviršinio sluoksniu būvio. Veikiant apkrovai ir vykstant plastinei deformacijai, plieno paviršiniame sluoksnyje susidaro kritinis dislokacijų tankis, atsiranda pirmieji mikroįtrūkimai, kurie plinta gilyn į gaminį ir jį suardo. Ypač didelę įtaką paviršinis sluoksniu turi plieno stiprumui, kadangi veikiant apkrovai, plastinė deformacija vyksta tik ploname paviršiniame sluoksnyje. Dėl to, įazotinus sustiprinamas detalių paviršius, sudaromos sunkesnės sąlygos mikroįtrūkiams atsirasti ir kartu pagerinamos medžiagos mechaninės savybės. Gaminant mašinų detales, įrankius ir technologinę įrangą, siekiama gauti labai stiprų, kietą ir atsparų dilimui paviršių paliekant minkštesnę ir plastiškesnę šerdį (Vilys, 2007).

4.4. Korozijos tyrimų duomenų analizė

Plieno C20 korozijos tyrimai buvo atliekami nevalyto techninio kondensato ir vakuuminio distiliato terpėse, esant 50 °C temperatūrai. Bandinių atsparumas korozijai buvo vertinamas pagal

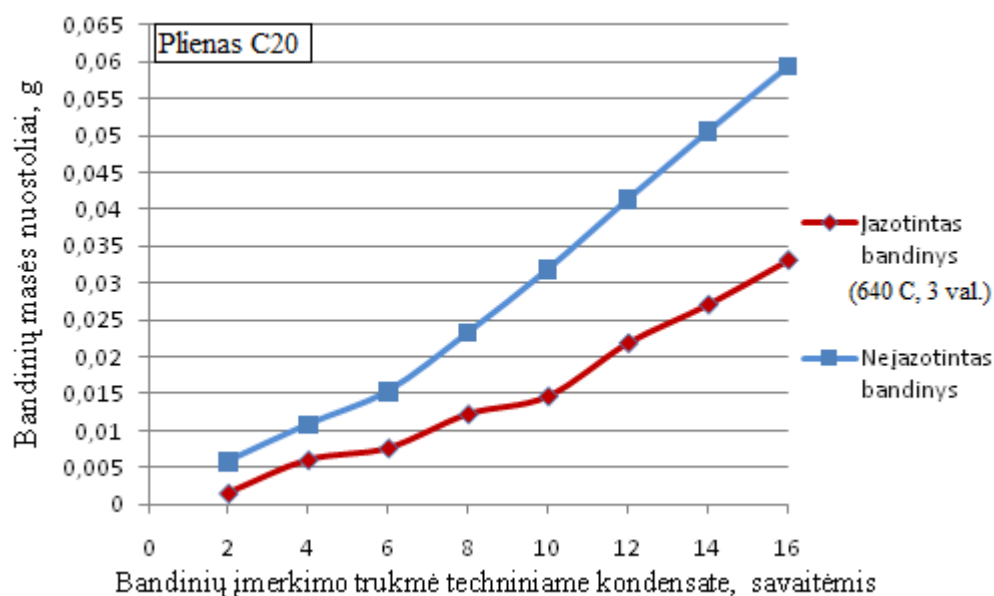
masės praradimo laiką. Eksperimentinis korozijos tyrimas buvo atliekamas 112 dienų. Bandinių masės buvo sveriamos kas dvi savaites, išėmus bandinius ir techninio kondensato ir vakuuminio distiliato terpės.

Pirmiausia bandiniai buvo išmatuoti ir pasverti. Iš gautų duomenų buvo paskaičiuotas paviršiaus plotas. 5 lentelėje pateikti pradiniai duomenys reikalingi korozijos tyrimams atlikti.

5 lentelėje. Bandinių duomenys

| Terpės | Bandiniai | Bandinio masė, g | Pradinis paviršiaus plotas S, cm ² | Plieno C20 tankis ρ , g/cm ³ | Laikas t, dienos |
|------------------------|----------------------|------------------|---|--|------------------|
| Techninis kondensatas | Neazotintas bandinys | 96,3618 | 26,35 | 7,7 | 112 |
| | Įazotintas bandinys | 96,6845 | 26,36 | | |
| Vakuuminis kondensatas | Neazotintas bandinys | 96,6842 | 26,34 | | |
| | Įazotintas bandinys | 96,4079 | 26,36 | | |

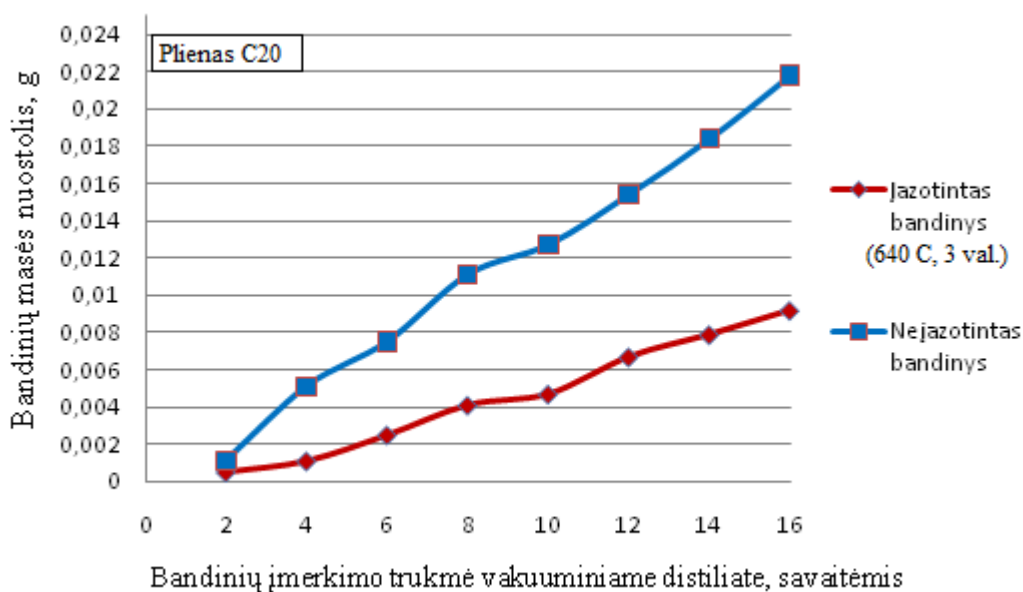
Žemiau pateiktuose paveiksluose parodytas plieno C20 bandinių gautų rezultatų grafinis vaizdas. Bandinių masės nuostoliai nevalytame techniniame kondensate (28 pav.) ir vakuuminiame distiliate (29 pav.).



28 pav. Bandinių masės praradimo priklausomybė nuo laiko

Tyrimo rezultatai parodė, kad techniniame kondensate laikyti plieno C20 bandiniai po įazotavimo prarado 44 % mažiau masės, negu neįazotinti bandiniai. Bendras masės praradimas per

visą įmerkimo laiką (112 dienos) įzotintiems bandiniams buvo 0,0330 g, o neįzotintiems – 0,0593 g atitinkamai (28 pav.).

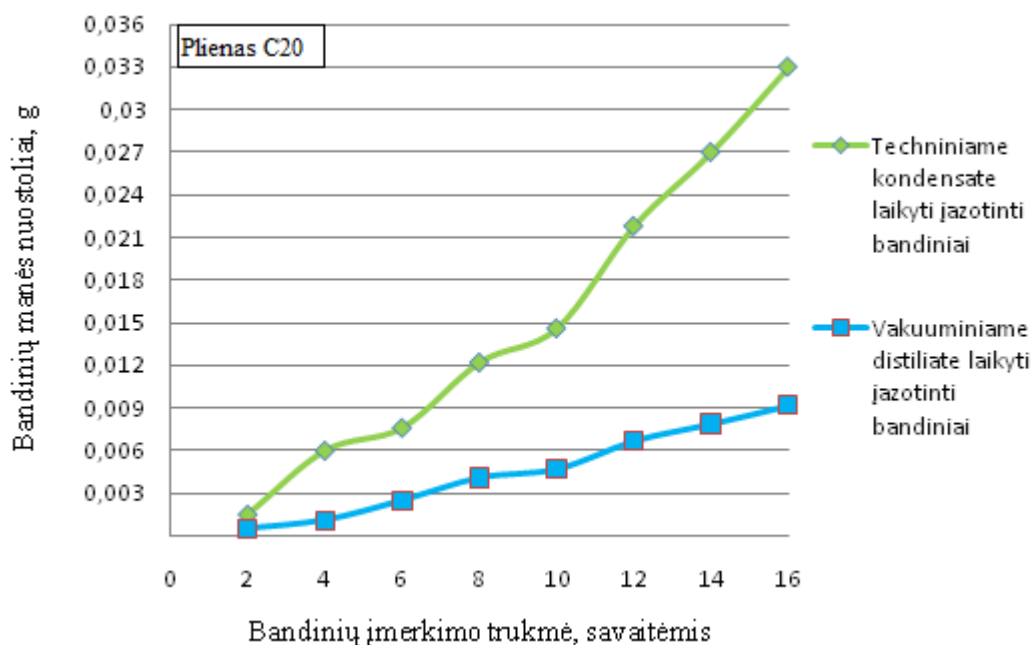


29 pav. Bandinių masės praradimo priklausomybė nuo laiko

Tyrimo rezultatai parodė, kad vakuuiniame kondensate laikyti plieno C20 bandiniai po įzotavimo prarado 57,8 % mažiau masės, negu neįzotinti bandiniai. Bendras masės praradimas per visą įmerkimo laiką (112 dienos) įzotintiems bandiniams buvo 0,0092 g, o neįzotintiems – 0,0218 g atitinkamai (29 pav.).

Atlikus korozijos tyrimus, matome, kad skirtingose terpėse (techniniame kondensate ir vakuuiniame distiliate) laikytų bandinių masės nuostoliai per tą patį laiką yra skirtingi (30 pav.). Žinoma, kad visi bandiniai yra tokio paties dydžio, pagaminti iš tokios pat medžiagos (plieno C20). Skirtingiems bandinių masės nuostoliams įtakos turėjo nevienoda terpių cheminė sudėtis.

Techniniame kondensate suminė sieros vandenilio ir sulfidų koncentracija siekė 8861 mg/l. Vakuuiniame distiliate vidutinis sieros kiekis yra 1,9%. Abejuose terpėse yra sieros junginių, kurios sukelia metalų korozija. Tačiau techniniame kondensate esančios kitos agresyvios medžiagos, amonio azotas ir kt. pagreitina korozija.



30 pav. Bandinių masės praradimo priklausomybė nuo laiko

Tyrimai parodė, kad vakuuminiame distillate laikyti plieno C20 bandiniai po įzotavimo prarado 72,1% mažiau masės negu techniniame kondensate laikyti įzotinti bandiniai.

Tam, kad įvertinti kiek pailgėja įzotinto plieno C20 eksploatacijos laikas apskaičiuojami korozijos greičiai.

Remiantis bandinių masės praradimu koroduojant bandiniams techniniame kondensate ir vakuuminiame kondensate buvo paskaičiuotas korozijos greitis. Remiantis (9) ir (10) formulėmis, buvo apskaičiuoti bandinių įsiskverbimo rodikliai K mm/metus ir masiniai korozijos greičio rodikliai R (g/m^2d). Gauti rezultatai pateikti 6 lentelėje.

6 lentelė. Bandinių korozijos greičio skaičiavimo rezultatai

| Terpės | Bandiniai | Korozijos masinis greičio rodiklis, g/m^2d | Įsiskverbimo rodiklis, mm/metus; |
|------------------------|-------------------------------|--|----------------------------------|
| Techninis kondensatas | Plieno C20 bandiniai | 0,20 | 0,01 |
| | Plieno C20 įzotinti bandiniai | 0,11 | 0,005 |
| Vakuuminis kondensatas | Plieno C20 bandiniai | 0,07 | 0,0035 |
| | Plieno C20 įzotinti bandiniai | 0,03 | 0,0015 |

Iš gautų rezultatų matome, kad korozijos masiniai greičio rodikliai (g/m^2d) ir įsiskverbimo rodikliai (mm/metus) po plieno C20 įzotavimo sumažėja.

Techninio kondensato terpėje laikytų bandinių korozijos masinis greičio rodiklis ($\text{g/m}^2\text{d}$) po plieno C20 įzotavimo sumažėjo 45 %. O įsiskverbimo rodiklis po plieno C20 įzotavimo sumažėjo 50 %.

Vakuuminio distiliato terpėje laikytų bandinių bandinių korozijos masinis greičio rodiklis ($\text{g/m}^2\text{d}$) po plieno C20 įzotavimo sumažėjo 57 %. Įsiskverbimo rodiklis po plieno C20 įzotavimo taip pat sumažėjo 57 %.

Iš gautų rezultatų galima spręsti, kad įzotinto plieno C20 korozijos greitis sumažėja 2 kartus.

IŠVADOS

1. Tyrimai parodė, kad po azotinimo natrio nitrato (NaNO_3) druskose (temperatūra 640°C , trukmė – 3 ir 6 val.) tiriamo plieno C20 mechaninės savybės pagerėjo. Geriausi rezultatai buvo gauti įzotintus plieną 640°C temperatūroje esant 6 valandų trukmei. Plieno C20 paviršiaus kietumas padidėjo 27,9 %, stiprumo riba padidėjo 13,8%, takumo riba padidėjo 22,6% lyginant su neazotintu bandiniu.

2. Pagal kiečio pasiskirstymą įzotinto plieno sluoksnyje nustatėme, jog įzotinto (sukietinto) sluoksnio gylis esant azotinimo trukmei – 3 val. siekė 1,1 mm, o esant azotinimo trukmei – 6 val. – 1,3 mm.

3. Eksperimentinių tyrimų rezultatai parodė, kad įzotinimas padidina plieno C20 atsparumą korozijai techninio kondensato ir vakuuminio distiliato terpėse. Įzotinti bandiniai, laikyti techninio kondensato terpėje, prarado 44 % masės mažiau, lyginant su neįzotintais bandiniais. O vakuuminio distiliato terpėje laikyti įzotinti bandiniai prarado 57,8 % masės mažiau lyginant su neįzotintais bandiniais.

4. Nustatyta, kad techninio kondensato ir vakuuminio distiliato terpėse laikytų įzotintų bandinių korozijos greitis sumažėjo lyginant su neįzotintais bandiniais. Techninio kondensato terpėje laikytų įzotintų bandinių korozijos greitis sumažėjo 50 % lyginant su korozijos greičiu neazotintuose bandiniuose. Vakuuminio distiliato terpėje laikytų įzotintų bandinių korozijos greitis sumažėjo 57 % lyginant su korozijos greičiu neazotintuose bandiniuose.

5. Gauti rezultatai parodė, kad naudojant plieno įzotinimą natrio nitrato (NaNO_3) druskose galima pagerinti plieno C20 mechanines savybes, bei sumažinti korozijos problemas naftos pramonėje.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- AB „Orlen Lietuva“. 2012. Naftos perdirbimo produktų gamyklos saugos ataskaita. 158 p.
- AB „Orlen Lietuva“, 2010, Slėginių vamzdynų naudojimo instrukcija BM-4, 26 p.
- Ahn, S. H., Lee, I. 2008. Influence of processing parameters on the mechanical properties of a plasma radical nitride CSM440 Steel. *J. Mater. Sci. Technol.*, Vol. 24. No. 24.
- Ambroza, P., Kavaliauskienė, L. 2012. Medžiagų sandaros ir savybių tyrimas. *Technologija: Kaunas*. 216 p.
- Ambroza, P., Kavaliauskienė, L. 2011. Lydinių savybių keitimo terminiu poveikiu procesai ir technologijos. *Technologija: Kaunas*. 160 p.
- Belahssen, O. 2013. Surface treatments of steels and steel nitriding. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing. 82 p.
- Dean F, Powell S (2006) Hydrogen flux and high temperature acid corrosion, 06436th edition. NACE expo 2006 conference.
- Garcia, D. M., Anton, J. G., Munoz, A. I., Tamatit, E. B. 2006. Effect of cavitation on the corrosion behavior of welded and non-welded duplex stainless steel in aqueous LiBr solutions. *Corrosion Science* 48. 2380-2405.
- George, K.S., Nešic, S. 2007. Investigation of Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Acetic Acid – part 1: Basic Mechanisms. *Corrosion science*. 178-186 p.
- Girčienė, B., Jankauskas, J., Kazragis, R., Raudeliūnienė, A., Šeštokienė, J., Tamulaitienė, B., Zalieckien. 1995. *Chemijos laboratoriniai darbai*. Vilnius: Technika. 127 p.
- International Standard. ISO 6892-1-2009. Metallic materials – Tensile testing – Method of test room temperature.

Yeh, H. S., Chiu, L. H., Chang, H. 2011. Effect of gas nitriding on the mechanical and corrosion properties of SACM 645 Steel. *Engineerins.* 3, (942-948).

Jankauskas, J., Kazragis, A., Kerienė, J., Tamulaitienė, B., Zalieckienė, E. 2006. *Bendrosios chemijos pagrindai ir uždaviniai*. Vilnius: technika. 246 p.

Javaherdashti, R., Nwaoha, Ch., Tan, H. 2013. *Corrosion and materials in the oil and gas industries*. Boca Raton, FL: Taylor & Francis, p. 701.

Juodelis, V., Bendikas, J., Valiulis, A. V. 2004. *Metalotyros pagrindai*. Vilnius. Technika. 158 p.

Kačerauskas, J. 2006. *Kad metalai ilgiau tarnautų*. Vilnius: Kronta. 143 p.

Kvedaras, V., Gerasimčiuk, R., Zabukas, V. 2012. *Plieno įzotinimas išlydytų sruskų terpėje*. Technologijos mokslo darbai vakarų Lietuvoje. Klaipėdos universiteto mokslo publikacijos. Klaipėda. 301-304 p.

Lee, K., Kim, D., Kim, S., Han, S., Kim, I., Lee, D., N. 2010. Effect of NaCl and CaCl₂ additives on NaNO₃ bath nitriding of steel. *Material Science and Engineering A* 527, p. 1048-1051.

Nasirpouri, F., Mostafaei, A., Fathyunes, L., Jafari, R. 2014. Assessment of localized corrosion in carbon steel tube-grade AISI 1045 used in output oil-gas separator vessel of desalination unit in oil refinery industry. *Engineering Failure Analysis* 40: 75-88.

Papavinasam, S. 2013. *Corrosion control in the Oil and Gas Industry*. Gulf Professional Publishing is an imprint of Elsevier. 992 p. Chapter 11.

Rajeev, P., Surendranathan, A.O., Murthy CSN (2012) Corrosion mitigation of the oil well steels using organic inhibitors - a review. *J Mater Environ Sci* 3(5):856-869.

Rudzinskas, V., Černašėjus, O. 2012. *Aviacinės medžiagos*. Technika: Vilnius. 108 p.

Shen, Y. Z., Oh, H. K., Lee, D. N. 2005. Nitriding of steel in potassium nitrate salt bath. *Scripta Materialia* (53) 1345-1349.

Shen, Y. Z., Oh, K. H., Lee, D. N. 2006. Nitrogen strengthening of interstitial – free steel by nitriding in potassium nitrate salt bath. *Materials Science and Engineering A434*, p. 314-318.

Skučas, V. 2007. *Metalu korozija*. Vilnius. 88 p.

Szary, T. 2006. *The Finite Element Method Analysis for Assessing the Remaining Strength of Corroded Oil Field Casing and Tubing*. Dissertation. Freiberg: 133 p.

Ščemeliovas, J. 2008. *Inžinerinės medžiagos ir jų gamybos bei apdorojimo technologijos*. Technika. Vilnius. 118 p.

Šulčius, A. 2006. *Metalu korozija ir sauga*. Technologija: Kaunas. 298 p.

Teresa, E. P. 2013. *Corrosion in the Oil and Gas Industry: An Increasing Challenge for Materials*. *JOM*. Vol. 65, No. 8 (1033-1042).

Unifikuoti nuotekų ir paviršinio vandens kokybės tyrimų metodai. 1994. 1 dalis. Vilnius: AAM leidybos biuras. 68 p.

Vilys, J., Čiuplys, V., Čiuplys, A., Kvedaras, V. 2002. Sukietinto sluoksnio įtaka metalų mechaninėms savybėms. *Tarptautinės konferencijos pranešimų medžiaga*. Kaunas: Technologija. 245-250 p.

Vilys, J., Tamulevičius, S., Grigaliūnas, V., Meškiniš, Š., Guobienė, A. 2012. *Paviršiaus inžinerija ir nanotechnologijos*. Kaunas. Vitae Litera. 226 p.

Vilys, J., S. 2007. *Paviršinio sluoksnio įtaka metalo mechaninėms savybėms*. *Habilitacijos procedūrai teikiamų mokslo darbų apžvalga*. Kaunas. 47 p.

CORROSION INVESTIGATION OF VACUUM DISTILLATE AND CONDENSATE SC “ORLEN LIETUVA” CLEANING BLOCKS

L. Stonkuvienė

Summary

The masters thesis presents the analysis of corrosion problem of vacuum distillate and condensate blocks at SC “Orlen Lietuva”. Analyzed in a vacuum distillate and condensate facilities corrosion process affecting factors, the corrosion species.

Literary analysis showed that the most common types of corrosion oil refinery is slit, erosive, friction and cavitation. The methods used to protect metal from corrosion are alloying the metal, metal surface treatment, use of corrosion-resistant materials; electrochemical protection, use of inhibitors, environmental impact reduction. In order to evaluate the corrosion rates can be used for qualitative and quantitative assessment methods.

Experiments showed that after nitriding with sodium nitrate (NaNO_3) salts investigated steel C20 mechanical properties improved. The results showed that with increasing duration of nitriding the steel C20 mechanical properties also improves more. The best results has received when nitriding steel C20 at 640oC temperature for 6 hours. Steel C20 hardness increased by 27.9%, tensile strength increased by 13.8%, yield strength increased by 22.6%. Steel nitriding depth was 1.3 mm.

As a solution to slow down corrosion rate was chosen thermochemical treatment of metals – nitriding. A weighting method was used to evaluate corrosion rate before and after nitriding. The more mass was lost during the experiment with samples without nitriding. The experiment results showed that the metal samples after nitriding lost 44% less mass in the same timespan than untreated samples in technical condensate and 57,8 % in vacuum distillate.

Corrosion rates were calculated for both samples to determine how nitriding affects operation time. That allows to make a conclusion that nitiding can prolong operation time up to 50 percent.

Keywords: Corrosion, nitriding, steel, sodium nitrate

PRIEDAI

1 priedas. Plieno (C20) procentinė cheminė sudėtis

| Cheminis elementas | Cheminių elementų kiekis, % | | | | | | |
|--------------------|-----------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|----------|
| | 1 Bandimas | 2 Bandimas | 3 bandimas | 4 bandimas | 5 bandimas | 6 bandymas | Vidurkis |
| Fe | 97,55 | 97,54 | 97,54 | 97,51 | 97,52 | 97,51 | 97,53 |
| C | 0,1833 | 0,1858 | 0,1853 | 0,2109 | 0,2090 | 0,2153 | 0,1982 |
| Si | 0,5253 | 0,5288 | 0,5294 | 0,5263 | 0,5235 | 0,5299 | 0,5272 |
| Mn | 0,5411 | 0,5521 | 0,5351 | 0,5410 | 0,5411 | 0,5341 | 0,5407 |
| P | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 |
| S | 0,0103 | 0,0131 | 0,0111 | 0,0114 | 0,0129 | 0,0111 | 0,0117 |
| Cr | 0,0746 | 0,0733 | 0,0753 | 0,0743 | 0,0757 | 0,0747 | 0,0746 |
| Ni | 0,0430 | 0,0391 | 0,0396 | 0,0403 | 0,0397 | 0,0403 | 0,0403 |
| Mo | 0,0265 | 0,0275 | 0,0256 | 0,0288 | 0,0259 | 0,0297 | 0,0273 |
| Cu | 0,0146 | 0,0143 | 0,0144 | 0,0148 | 0,0154 | 0,0152 | 0,0148 |
| Al | 0,0397 | 0,0427 | 0,0409 | 0,0408 | 0,0391 | 0,0445 | 0,0413 |
| Ti | 0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| V | 0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 |
| Co | 0,0150 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0144 | 0,0145 | 0,0141 | 0,0145 |
| Nb | 0,0767 | 0,0768 | 0,0787 | 0,0777 | 0,0745 | 0,0756 | 0,0767 |
| W | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 |

2 priedas. Detalēs, kurios pagamintos iš plieno 20 naudojamus AB „Orlen Lietuva“

| Poz. Nr. | Pavadinimas | Mato vnt. | Kiekis | Standartas GOST-as | Sertifikato, pažymėjimo Nr. | Medžiaga (plienas) |
|----------|--|-----------|--------|--------------------|-----------------------------|--------------------|
| 1 | Vamzdis Ø 325×8 | m | 63,05 | 8732-78 | 1071 | 20 |
| 2 | Vamzdis Ø 219×8 | m | 0,22 | 8732-78 | 464 | 20 |
| 3 | Vamzdis Ø 159×8 | m | 0,62 | 8732-78 | 199 | 20 |
| 4 | Vamzdis Ø 57×3 | m | 2,54 | 8732-78 | 331 | 20 |
| 5 | Alkūnė 90 ⁰ Ø 325×10 | vnt. | 13 | 17375-77 | 257 | 20 |
| 6 | Alkūnė 45 ⁰ Ø 325×10 | vnt. | 3 | 17375-77 | 257 | 20 |
| 7 | Alkūnė 90 ⁰ Ø 57×4.5 | vnt. | 4 | 17375-77 | 212 | 20 |
| 8 | Perėjimas PK Ø 325×10- Ø 273×8 | vnt. | 2 | 17378-77 | 43 | 20 |
| 9 | Perėjimas PK Ø 325×10- Ø 219×8 | vnt. | 1 | 17378-77 | 272 | 20 |
| 10 | Perėjimas PK Ø 273×8- Ø 219×8 | vnt. | 2 | 17378-77 | 161 | 20 |
| 11 | Perėjimas PK Ø 219×8- Ø 159×6 | vnt. | 2 | 17378-77 | 60 | 20 |
| 12 | Prielaja-mova Ø42×8 (M27×2) | vnt. | 3 | | | 20 |
| 13 | Atvamzdis Ø 22 | vnt. | 3 | | | 20 |
| 14 | Vožtuvas reguliuojantis DN 200 Ps 40 | vnt. | 1 | | | |
| 15 | Vožtuvas apsauginis DN 150 Ps 40 | vnt. | 2 | | | |
| 16 | Diafragma DN 300 Ps 40 | vnt. | 1 | | | |
| 17 | Sklendė DN 300 Ps 40 | vnt. | 9 | | | |
| 18 | Sklendė DN 50 Ps 40 | vnt. | 12 | | | |
| 19 | Ventilis adatinis KMP DN 15 Ps 250 AT 400 ⁰ | vnt. | 1 | | | |
| 20 | Ventilis adatinis DN 15 Ps 275,8 AT 260 ⁰ C Ps 413,6 AT 93 ⁰ C | vnt. | 2 | | | |
| 21 | Flanšas DN 300 Ps 40 | vnt. | 20 | | | |
| 22 | Flanšas DN 300 Ps 25 | vnt. | 3 | | | |
| 23 | Flanšas DN 200 Ps 40 | vnt. | 2 | | | |
| 24 | Flanšas DN 150 Ps 40 | vnt. | 3 | | | |
| 25 | Flanšas DN 50 Ps 40 | vnt. | 16 | | | |
| 26 | Aklė DN 50 Ps 40 | vnt. | 14 | | | |
| 27 | Atrama <u>OIII-2</u> 100×325 | vnt. | 3 | 14911-69 | | anglinis |
| 28 | Atrama 325-TP-AC1 | vnt. | 1 | OCT 36-146-88 | | anglinis |
| 29 | Atrama DN 300 | vnt. | 1 | | | |
| 30 | Atrama DN 300 | vnt. | 1 | | | |

3 priedas. Bandiniai prieš korozijos bandymą ir po korozijos bandymo



4 priedas. Techninio kondensato cheminė sudėtis

| Rodikis | Reikšmės | Mat. ... | Metodika | Avg | Min | Max |
|---------------------------------------|----------|----------|---------------|---------------|------|-------|
| 1 Sieros vandenilio ir sulfidų kiekis | 12251 | mg/l | SVP V SF 04 | 14184,3157895 | 7558 | 29097 |
| 2 Amonio azotas (NH ₄ -N) | 6599 | mg N/l | LAND 38 | 8464,5158 | 4336 | 24277 |
| 3 Naftos produktų kiekis | 300 | mg/l | SVP V T 10 | 326,74 | 100 | 1000 |
| 4 pH rodiklis | 8,35 | x | LST ISO 10523 | 8,62 | 8,25 | 9,17 |

5. Priedas. Vakuuminio distiliato sudėtis

| | Density | Sulphur | Asphaltenes | CCR | ASTM, Distillation, |
|----------------|-------------------|-------------|-------------|-------------|------------------------|
| | kg/m ³ | wt % | wt ppm | wt % | |
| Min | 917,6 | 1,54 | 18,2 | 0,16 | 246 |
| Average | 923,0 | 1,9 | 50,2 | 0,3 | 280,5 |
| Max | 933,2 | 2,19 | 129 | 0,38 | 337 |

6 priedas. Vikerso kietmačio techninės charakteristikos

| | |
|-------------------------------------|---|
| Vikerso metodo skalės | 430SVA: HV0.3, HV0.5, HV1, HV3, HV5, HV10, HV20, HV30 450SVA: HV1, HV2, HV3, HV5, HV10, HV20, HV30, HV50 |
| Tikrinimo jėgos vienetas | Kg, N |
| Tikrinimo jėga: | |
| 430SVA | kg 0,3 0,5 1 3 5 10 20 30 N 2,94 4,90 9,81 29,42 49,03 98,07 196,1 294,2 |
| 450SVA | kg 1 2 3 5 10 20 30 50 N 9,81 19,61 29,42 49,03 98,07 196,1 294,2 490,3 |
| Tikrinimo apkrovos nustatymas | Naudojant apkrovos nustatymo rankenėlę, ekrane bus rodoma įjungta apkrova |
| Apkrovos valdymas | Automatinis (įjungimas/ laukimo laikas/ išjungimas) |
| Laukimo laikas | 5–99 sek. (didėja kas 1 sekundę) |
| Tikrinimo režimas | HV |
| Kietumo dydis | Matuojama ir įstrižainių ilgiai įvedami rankiniu būdu. Skaičiuojama ir pateikiama ekrane automatiškai |
| Optinė sistema | |
| Objektyvo lęšiai | 10 ^x |
| Okuliaras: | 10 ^x |
| Bendrasis padidinimas: | 100 ^x |
| Matavimo diapazonas: | 800 μm |
| Skiriamoji geba: | 0,1 μm |
| Bandinys | Maksimalus aukštis: 210 mm, maksimalus gylis: 160 mm |
| Energijos taupymo režimas | Automatinis budėjimo režimas įjungiamas praėjus 15 min. nuo paskutinio veiksmo |
| LCD kontrastingumas | 32 lygiai (reguliuojamas) |
| Šviesumas | 16 lygiai (reguliuojamas) |
| Šviesos šaltinis | 12V/20W |
| Apkrovos variklis | 6W, 110V AC, 50/60 Hz |
| Apkrovos variklio varomasis režimas | Nekontaktinė SSR |
| Kalba | Anglų, olandų, vokiečių, ispanų, italų |
| Energijos suvartojimas | <30 W |

7 priedas. Elektroninių svarstyklių techninės charakteristikos

| | |
|--|------------------|
| Modelis | ABS 120-4 |
| Nuskaitymas (d) | 0,1 mg |
| Svėrimo ribos (Max) | 120 g |
| Atkuriamumas | 0,1 mg |
| Linijškumas | ± 0,2 mg |
| Atsako trukmė | 3 sek. |
| Reguliavimo svarmuo | 100 g (E2) |
| Darbinė temperatūra | + 5 ... + 40 °C |
| Maitinimas | 12 VDC |
| Svėrimo lėkštutės iš specialaus metalo diametras | 80 mm |
| Korpusas (plotis x ilgis x aukštis) mm | 217 x 305 x 320 |
| Bendras svoris (vidutiniškai) | 7 kg |