

საკონსტრუქციო ლითონის კოროზიული პროცესის თერმოდინამიკური ანალიზი

ი. ბერძენიშვილი, რ. კლდიაშვილი
სტუ-ს პროფესორები

ნ. შავიშვილი
სტუ-ს მაგისტრანტი

რეზიუმე

შესრულებულია საკონსტრუქციო ლითონის კოროზიული პროცესის თერმოდინამიკური ანალიზი $273-373\text{K}^0$ ტემპერატურულ ინტერვალში. საკვლევი სისტემის კომპონენტებს შორის მიმდინარე ქიმიური რეაქციების ჯიბსის თავისუფალი ენერგიების ცვლილების გაანგარიშება განხორციელდა ულიხის პირველი მიახლოებით. ლითონის კოროზიის პრევენციის მიზნით თერმოდინამიკური მოდელირების საფუძველზე გამოვლენილია კოროზიული პროცესის მექანიზმი.

საკვანძო სიტყვები: საკონსტრუქციო ლითონი, კოროზია, თერმოდინამიკური ანალიზი, რეაქცია.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОРРОЗИОННОГО ПРОЦЕССА КОНСТРУКЦИОННОГО МЕТАЛЛА

И. Бердзенишвили,
Р. Клдиашвили,
Н. Шавишвили

РЕЗЮМЕ

Проведен термодинамический анализ процесса коррозии конструкционного металла в интервале температур $273-373\text{K}^0$. Расчеты изменений свобод-

ных энергий Гиббса химических реакций, протекающих между компонентами исследуемой системы, производились в соответствии с первым приближением Улиха. С целью защиты металла от коррозии на основе термодинамического моделирования выявлен механизм коррозионного процесса.

Ключевые слова: конструкционный металл, коррозия, термодинамический анализ, реакция.

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE CORROSION PROCESS OF CONSTRUCTIVE METAL

I. Berdzenishvili,
R. Kldiashvili,
N. Shavishvili

SUMMARY

A thermodynamic analysis of the corrosion process of constructive metal in $273-373\text{K}^0$ temperature range is carried out. Calculations of changes in Gibbs free energies of chemical reactions occurring between the components of the studied system were carried out in accordance with the first Ulich approximation. In order to protect metal from corrosion on the basis of thermodynamic modeling the mechanism of the corrosion process is revealed.

Key words: constructive metal, corrosion, thermodynamic analysis, reaction.

თანამედროვე ცივილიზაცია ტექნიკური მასალებისა და ტექნიკის განვითარების მაღალი დონით გამოირჩევა. ძირითად საკონსტრუქციო მასალას წარმოადგენს თერმოდინამიკურად არამდგრადი ლითონები და მათი შენადნობები. ეს უკანასკნელნი გარემოს ფაქტორთა ზეგავლენით თვითნებურ რღვევას განიცდიან და გადადიან ქიმიურ ნაერთებში, რაც კოროზიის არაკონტროლირებად პროცესს წარმოადგენს [1-4].

ბოლო ხანებში კოროზია ჩვენი ცხოვრებისა და მეურნეობის ფაქტიურად ყველა სფეროშია შეჭრილი და ყოველწლიურად იწვევს მილიარდობით ეკონომიკურ ზარალს.

კოროზია ისეთი უმნიშვნელოვანესი ინფრასტრუქტურის ცვეცისა და მწყობრიდან გამოსვლის მიზეზია, როგორიცაა ხიდები თუ ხიდის ბურჯები, ელექტროგადამცემი ხაზების საყრდენები, მანქანები, მექანიზმები, ნავთობისა და გაზის სატრანსპორტო მილსადენები და სხვ.

სპეციალისტების შეფასებით ინდუსტრიულ ქვეყნებში კოროზიით გამოწვეული ეკონომიკური ზარალი ყოველწლიურად მთლიანი ეროვნული პროდუქტის 2-4%-ს შეადგენს [2, 5].

ამრიგად, საკონსტრუქციო ლითონები და შენადნობები გარემოს ქიმიური ან ელექტროქიმიური ზემოქმედების შედეგად განიცდიან სპონტანურ კოროზიულ რღვევას, გადადიან ქიმიურ ნაერთებში, რაც ნეგატიურად აისახება მათ ფუნქციურ თვისებებზე.

საქართველოსთვის, როგორც სატრანზიტო ქვეყნისათვის, ლითონური მასალების მაღალი კოროზიული მედეგობის უზრუნველყოფის საკითხის აქტუალობის გათვალისწინებით, ნაშრომის მიზანია საკონსტრუქციო ლითონზე (Fe / ფოლადი) გოგირდწყალბადის, როგორც კოროზიის განსაკუთრებით სახიფათო სტიმულატორის, ზემოქმედების თერმოდინამიკური შეფასება და სათანადო დასკვნების გამოტანა სავარაუდო რისკების მართვის კუთხით.

კოროზიული პროცესის დროს მიმდინარე ქიმიური რეაქციების დიდი ნაწილი შექცევადია. თერმოდინამიკის კანონები და მეთოდები, ექსპერიმენტის ჩატარების გარეშე, განსაზღვრულ პირობებში მიმდინარე სხვადასხვაგვარი ფიზიკურ-ქიმიური პროცესის შესაძლებლობის პროგნოზირებისა და თეორიული ანალიზის საშუალებას იძლევა [6-8].

ნარმოდგენილ კვლევაში $Fe-H_2S_{(aq/g)}$ სისტემაში $273-373K$ ტემპერატურულ ინტერვალში მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების პროგნოზირება და კოროზიული პროცესის შედეგად მიღებულ ფაზათა შედგენილობის დადგენა განხორციელდა ქიმიური რეაქციების ΔG_T^0 ჯიბის თავისუფალი ენერგიის ცვლილების გაანგარიშების დაჩქარებული მეთოდით, ე.წ. ულიხის პირველი მიახლოებით. ამ მიახლოებით მიიჩნევენ, რომ რეაქციის მსვლელობისას $\Delta C_p = 0$ ანუ სისტემის სითბოტევადობა არ იცვლება.

ასეთ სიტუაციაში ჯიბის ენერგიის ცვლილება განისაზღვრება შემდეგი მარტივი თერმოდინამიკური განტოლების ამოხსნით:

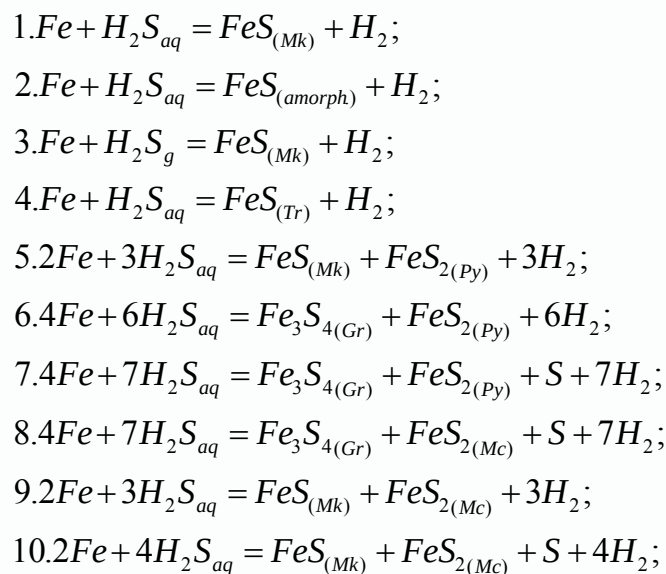
$$\Delta G_{T,r}^0 = \Delta H_{298,r}^0 - T\Delta S_{298,r}^0.$$

სადაც $\Delta H_{298,r}^0$ და $\Delta S_{298,r}^0$ - სტანდარტულ პირობებში პროცესის ენთალპიისა და ენტროპიის ცვლილება გარკვეულ T ტემპერატურაზე.

ლითონის ზედაპირზე კოროზიული პროცესის სპონტანურად განვითარების პირობაა $\Delta G_T^0 < 0$.

თერმოდინამიკური მოდელირების საწყის ეტაპზე განხორციელდა სისტემის კომპონენტებს შორის $273-373K$ ტემპერატურულ ინტერვალში შესაძლო ურთიერთქმედებათა სქემების შედგენა და რეაქტანტებისათვის თერმოდინამიკურ პარამეტრთა ბაზის შექმნა [8, 9].

$Fe-H_2S_{(aq/g)}$ სისტემის საკონტაქტო ზონაში მიმდინარე ურთიერთქმედებები გამოისახა შემდეგი სქემების სახით:



როგორც ვხედავთ, ამ ურთიერთქმედებათა პროდუქტებია რკინის სტაბილური და არასტაბილური სულფიდები. უნდა ითქვას, რომ ზემოთ მოყვანილი რეაქციების ნუსხა სავსებით საკმარისია საკვლევი სისტემის კომპონენტებს შორის ურთიერთქმედებათა პროგნოზირება-შეფასებისათვის.

ΔG_T^0 ჯიბის თავისუფალი ენერგიის ცვლილების გათვლები შესრულებულია „Microsoft Excel“ პროგრამის გამოყენებით და მოყვანილია 1-ლ ცხრილში.

ცხრილი 1. ქიმიურ რეაქციათა ΔG_T^0 -ს მნიშვნელობები სხვადასხვა ტემპერატურებზე

#	ΔG_T^0 -ს მნიშვნელობები სხვადასხვა T-ზე, კჯ/მოლ				
	273	298	323	348	373
1	-72,388	-73,425	-74,461	-75,498	-76,534
2	-60,462	-61,600	-62,739	-63,877	-65,016
3	-68,789	-67,739	-66,690	-65,640	-64,591
4	-66,408	-67,456	-68,503	-69,551	-70,598
5	-168,509	-170,606	-172,703	-174,800	-176,897
6	-74,258	-79,034	-83,811	-88,587	-93,363
7	-81,300	-87,081	-92,862	-98,644	-104,425
8	-81,905	-87,705	-93,505	-99,305	-105,105
9	-38,095	-40,112	-42,332	-44,450	-46,569
10	103,129	113,583	124,037	134,491	144,945

$Fe-H_2S_{(aq/g)}$ სისტემის საკონტაქტო ზონაში მიმდინარე ქიმიური პროცესების ΔG_T^0 ჯიბის თავისუფალი ენერგიის ცვლილებათა მნიშვნელობების მიხედვით შეიძლება დავასკვნათ, რომ 273-373 K ინტერვალში შესაძლებელია # 1-9 რეაქციების მიმდინარეობა, თუმცა მე-9 ურთიერთქმედების რეალიზაცია ნალკებად მოსალოდნელია. აღსანიშნავია, რომ შესაძლო ურთიერთქმედებათა შორის პრევალირებს # 5 რეაქცია, რომლის თავისუფალი ენერგიის ტემპერატურული დამოკიდებულება აინერება $-145,61 - 0,0838T$ განტოლებით.

აქვე უნდა აღინიშნოს ისიც, რომ თერმოდინამიკური მოდელირების საფუძველზე გამოვლენილი კოროზიული მექანიზმის მიხედვით, კოროზიის პირველადი პროდუქტებია რკინის ბინარული სულფიდები - *Mk* მაკინავიტი და *Py* პირიტი. ამასთან, მაკინავიტის თერმოდინამიკური არასტაბილურობის გამო მოსალოდნელია მისი სხვა ფორმებში გარდასახვა და ლითონის რღვევის პროცესის გაგრძელება.

ლითონის კოროზიული პროცესის თერმოდინამიკური ანალიზის შედეგად ასევე დადგენილია, რომ ამ დომინანტური რეაქციის გამოსავალი მაქსიმალურია ტემპერატურების დიაპაზონში 273-298 K და ტემპერატურის მომატებით მცირდება.

აღსანიშნავია ის გარემოებაც, რომ პირველი მიახლოებით ΔG_T^0 გათვლილი სიდიდეები რამდენიმე რეაქციისათვის შემოწმდა უფრო ზუსტი ულისის მეორე მიახლოებით. მიღებული შედეგები შესაბამისობაშია ერთმანეთთან.

მაშასადამე. პირველი მიახლოება, ბევრ შემთხვევაში, საკმაოდ კარგად ახასიათებს ზომიერ ტემპერატურებზე არაიზოლირებულ სისტემაში მიმდინარე პროცესების მიმართულებასა და თავისთავადობას.

გამოყენებული ლიტერატურა

1. Muhammad Wasim, Chun-Qing Li, Dilan Robert, Mojtaba Mahmoodian. Corrosion Behavior of Pipes in Soil and in Simulated Soil Solution// Corrosion & Prevention. November 2017. https://www.researchgate.net/publication/321256024_CORROSION_BEHAVIOUR_OF_PIPES_IN_SOIL_AND_IN_SIMULATED_SOIL_SOLUTION
2. Gerhardus H. Koch, Michiel P.H. Brongers, and Neil G. Thompson. Corrosion – a natural but controllable process. PUBLICATION No. FHWA-RD-01-156, 2010, p. 3, 4.
3. I. Berdzenishvili, M. Siradze. To the Issue of Increasing the Efficiency of Operation of Energy Transmission Systems// Journal of Energy and Power Engineering. USA, August 2016, Volume 10, Number 8, pp. 486-488.
4. *Pierre R. Roberge*. Corrosion Engineering: Principles and Practice. Publisher: McGraw-Hill Education; 1st Edition (April 15, 2008). – 754 p.
5. კ. კამკამიძე, ი.ბერძენიშვილი, ე. კამკამიძე. გაზსადენი სისტემები, რისკების შეფასება და საიმედოობის უზრუნველყოფა. – თბილისი: ტექნიკური უნივერსიტეტი, 2014. – 160 გვ.
6. Зарубин Д.П. Физическая химия. – М.:ИНФРА-М, 2017. – 474 с.
7. Irine Berdzenishvili. Thermochemical measurements/ Textbook. – Tbilisi: Technical University, 2017. – 135 p.
8. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. Изд. 3-е. – М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2009. – 407 с.
9. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. 10-е изд. – СПб.: “Иван Федоров” 2003. – 240 с.