

НОСАЧОВА Ю. В., к.т.н., доц.; МАКАРЕНКО І. М., к.т.н., с.н.с.; ШАБЛІЙ Т. О., д.т.н., доц.
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

ЕФЕКТИВНІСТЬ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ МЕТАЛІВ У ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ РІЗНОЇ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ

Визначено вплив сольового складу розчину на швидкість корозії металів. Доведено, що збільшення солемісту до 3 % стимулює корозійне розчинення міді й латуні, що обумовлено складністю утворення оксидної плівки на поверхні металу. Якщо для сталі Ст 3 і сталь 20 швидкість корозії в солевих розчинах зростає в 1,5-2,0 рази порівняно з швидкістю корозії у водопровідній воді, то для мідьмісних сплавів – майже на порядок. Встановлено, що інгібітори-пасиватори, які ефективно захищають метали від корозії в прісній воді, є стимуляторами корозії в розчинах із підвищеним солемістом. Вивчено вплив сульфату натрію на корозію металів в розчинах. Визначено, що корозійна активність солевих розчинів зменшується з підвищенням концентрації сульфату натрію внаслідок зменшення вмісту кисню в воді.

Ключові слова: корозія металів, солевий розчин, якість води, інгібітор корозії.

© Носачова Ю. В., Макаренко І. М., Шаблій Т. О., 2014.

Постановка проблеми. Головна причина незадовільної якості води в Україні полягає у зростанні антропогенного впливу на водні ресурси внаслідок інтенсивного хімічного, біологічного та радіаційного забруднення джерел промислового й комунально-побутового водопостачання.

Особливо забрудненими є ріки Донбасу й Кривбасу, що перетворилися на колектори мінералізованих стічних вод. Дія гірничих виробництв на водний басейн виявляється в зміні водного режиму, забрудненні і засміченні вод. Шахтні води формуються з підземних і поверхневих вод, що проникають у виробки та забруднюються бактеріями, завислими частинками, зокрема радіоактивними, і розчиненими хімічними сполуками. Ступінь мінералізації й хімічний склад вод копалень залежать від виду руди або вугілля, які видобуваються, глибини копалень, складу підземних вод та інших чинників. Для шахт Донбасу вода є лужною чи нейтральною. Кисла зустрічається рідше. Загальна мінералізація вод перевищує 2000 мг (за середньої жорсткості 7...15 мг-екв/дм³; SO₄²⁻ – 700 мг/дм³, СГ – 100...1500 мг/дм³). Води, що надходять із вироблених просторів, є ще більш мінералізованими. Середні жорсткість і вміст солей у воді зі старих горизонтів шахт у Макіївському районі становлять: Н⁺ – 112 мг/дм³; СГ – 1000 і SO₄²⁻ – до 1900 мг/дм³.

Метою статті є визначення можливостей зменшення корозійної активності шахтних вод.

Виклад основного матеріалу. Як середовища для порівняння використовували водопровідну воду (м. Київ) та артезіанську воду, що відповідали вимогам нормативних документів до питної води. Як робоче середовище – освітлену воду ШУ «Покровське», а також модельний розчин із рівнем мінералізації ~30 г/дм³ (табл. 1). Для випробувань готували зразки у вигляді прямокутних пластин із вуглецевої сталі Ст 3 і 20, нержавіючої сталі 12Х18Н10Т, латуні Л62 і міді М-2. Перед випробуванням зразки шліфували вручну, полірували тонким абразивним матеріалом до повного видалення рисок, маркували, знежирювали етиловим спиртом і зважували на аналітичних вагах із точністю ±0,0001 г. Після випробувань зразки очищали від продуктів корозії, промивали, висушували і знову зважували.

Швидкості корозії W , г/(м² · год), і W'' , мм/рік, визначали масометричним методом:

$$W = (M_n - M_k) / (S\tau); \quad W'' = 8,76(M_n - M_k) / (S\tau),$$

де M_n і M_k – початкова і кінцева маса зразка, г; S – площа поверхні зразка, м²; τ – тривалість випробувань, год; ρ – густина металу, г/см³.

Як інгібітори корозії використовували гексаметафосфат натрію (ГМФН), триполіфосфат натрію (ТПФН), оксиетиледендвофосфонову кислоту (ОЕДФК), гексаметиленімініметанітробензойної кислоти (ГМІМНБК), нітрит натрію, фосфат натрію, K₂Cr₂O₇.

Відомо, що швидкість корозії металів, їх пасивування значною мірою визначаються вмістом кисню у воді. Його концентрація майже не залежить від мінералізації води за солемісту до ~3 %. За температури 15 °С вміст кисню становить 8...10 мг/дм³, за 50 °С зменшується лише до 6,42 мг/дм³ [1]. З огляду на це, можна припустити високу ефективність інгібіторів-пасиваторів. Механізм їхньої дії полягає в утворенні міцної плівки з моношару молекул кисню. При цьому йони металів і молекули інгібіторів істотно підвищують її міцність [2]. Особливо ефективним є використання з інгібіторами d -металів, вакантні d -орбіталі яких здатні утворювати комплекси з електронними парами атомів кисню.

Таблиця 1 – Характеристика водних середовищ

Показник	Освітлена вода ШУ «Покровське»	Водопровідна вода (м. Київ)	Артезіанська вода	Модельний розчин
Каламутність, мг/дм ³	7,5	0,7	0,0	0,5
Водневий показник рН	8,3	7,6	7,5	8,05
Жорсткість загальна, мг-екв/дм ³	39,10	4,1	5,27	36,20
Вміст кальцію, мг-екв/дм ³	21,0	3,0	4,10	15,16

Вміст магнію, мг-екв/дм ³	18,1	1,1	1,17	21,05
Лужність загальна, мг-екв/дм ³	4,0	4,0	5,26	4,1
Вміст хлоридів, мг/дм ³	14 875	75	103	16 917
Вміст сульфатів, мг/дм ³	316,0	37	6,4	1725
Вміст заліза, мг/дм ³	0,15	0,26	0,20	–
Вміст амонію, мг/дм ³	42,34	–	–	–
Вміст сірководню, мг/дм ³	<0,02	–	0,07	–
Сухий залишок, мг/дм ³	27,8	241	246	30,533
Швидкість корозії Ст 3 (сталі 20), г/(м ² · год)	0,0380 (0,0007)	0,0390 (0,0008)	0,0324 (0,0016)	0,0628 (0,0008)

Швидкість корозії в шахтній воді виявилася порівнянною з модельним розчином. Результати відтворювалися багаторазово, хоча кожен отримували усередненням щонайменше чотирьох паралельних дослідів.

Швидкість корозії залежить від мінералізації води (табл. 2). Аніони, що перебувають у розчині, можуть адсорбуватися на поверхні металу, прискорюючи чи сповільнюючи корозію. Більшість сплавів заліза кородує в морській воді швидше, ніж у воді з тим же вмістом кисню, що не містить хлоридів. Це обумовлено тим, що хлорид-іони, які адсорбуються, перешкоджають утворенню захисного шару з продуктів корозії.

Таблиця 2 – Ефективність інгібіторів-пасиваторів корозії Ст 3 у модельному розчині

Інгібітор	Доза, мг/дм ³	Швидкість корозії		Коефіцієнт гальмування	Ступінь захисту від корозії, %
		г/(м ² · год)	мм/рік		
Zn ²⁺	2	0,0756	0,0847	1,015	1,6
	5	0,0772	0,0865	0,995	–
ГМФН	5	0,0842	0,0943	0,912	–
	10	0,0856	0,0959	0,897	–
ГМФН, Zn ²⁺	10; 2	0,0764	0,0856	1,005	–
	10; 5	0,0697	0,0781	1,102	0,5
ТПФН	5	0,0744	0,0833	1,032	9,3
	10	0,0785	0,0879	0,978	3,1
ТПФН, Zn ²⁺	10; 2	0,0699	0,0782	1,099	–
	10; 5	0,0705	0,0789	1,089	9,0
PO ₄ ³⁻	5	0,0877	0,0982	0,876	8,2
	10	0,0844	0,0945	0,910	–
PO ₄ ³⁻ , Zn ²⁺	10; 2	0,0755	0,0845	1,017	–
	10; 5	0,0734	0,0822	1,046	1,7
ОЕДФК	5	0,0877	0,0982	0,876	4,4
	10	0,0883	0,0988	0,870	–
ОЕДФК, Zn ²⁺	10; 2	0,0794	0,0889	0,967	–
	10; 5	0,0832	0,0931	0,923	–
NO ₂ ⁻	5	0,0768	0,086	1,000	–
	10	0,0785	0,0879	0,978	–
	20	0,0832	0,0931	0,923	–
	30	0,1609	0,1802	0,477	–
	50	0,1738	0,1946	0,442	–

Продовження табл. 2

Інгібітор	Доза, мг/дм ³	Швидкість корозії		Коефіцієнт гальмування	Ступінь захисту від корозії, %
		г/(м ² · год)	мм/рік		
Na ₃ PO ₄ , NO ₂ ⁻ ; Zn ²⁺	5; 10; 2	0,1015	0,1136	0,757	–
	10; 10; 2	0,0987	0,1105	0,778	–
	10; 10; 5	0,1011	0,1132	0,760	–
K ₂ Cr ₂ O ₇ (по Cr ⁶⁺)	2	0,0821	0,0919	0,935	–
	5	0,0799	0,0895	0,961	–
	10	0,0923	0,1034	0,832	–
ГМІМНБК	5	0,0787	0,0881	0,976	–
	10	0,0775	0,0868	0,991	–
	25	0,0879	0,0984	0,873	–
	40	0,0917	0,1027	0,838	–
	50	0,1021	0,1144	0,752	–

У разі використання поліфосфатів і фосфонатів у присутності йонів цинку в модельному розчині (див. табл. 2) інгібітори не впливають на швидкість корозії. Це стосується о-фосфату натрію, гексаметафосфату натрію (ГМФН), триполіфосфату натрію (ТПФН), оксиетиледендвофосфонові кислоти (ОЕДФК). Ані індивідуально, ані в присутності йонів цинку зменшення швидкості корозії відзначено не було.

Більш того, ці речовини в ряді випадків стимулювали корозію. Стимуляторами були також нітрит натрію, імінієва сіль нітробензойної кислоти. Неefективним було використання біхромату калію, що є кращим інгібітором пасиваційного типу. Його використанню заважає лише висока токсичність. Імовірно, концентрація хлоридів і сульфатів у модельному розчині є настільки високою, що це не дає сформуватися кисневій пасиваційній плівці. Аніони Cl^- і SO_4^{2-} легко руйнують комплексні зв'язки атомів кисню з *d*-орбіталами атомів заліза. Фосфати й фосфонати, утворюючи міцні комплекси з іонами заліза, сприяють їх вимиванню в розчин, а не утворенню пасиваційної плівки. Аналогічну картину спостерігали і в разі використання пасиваторів при захисті від корозії сталі 20 (табл. 3). Тут, як і у випадку Ст 3, поліфосфати й фосфати сприяють розчиненню заліза, а нітрит натрію, нітробензойна кислота і біхромат калію сприяють окисленню і зростанню швидкості корозії.

Таблиця 3 – Ефективність інгібіторів-пасиваторів корозії сталі 20 у модельному розчині

Інгібітор	Доза, мг/дм ³	Швидкість корозії		Коефіцієнт гальмування	Ступінь захисту від корозії, %
		г/(м ² · год)	мм/рік		
Zn ²⁺	2	0,0589	0,0659	0,787	-
	5	0,0654	0,0732	0,709	
ГМФН	5	0,0602	0,0674	0,770	
	10	0,0636	0,0712	0,730	
ГМФН, Zn ²⁺	10; 2	0,0710	0,0795	0,653	
	10; 5	0,0727	0,0814	0,638	
ОЕДФК	5	0,0678	0,0759	0,684	
	10	0,0752	0,0842	0,617	
ОЕДФК, Zn ²⁺	10; 2	0,0742	0,0831	0,625	
	10; 5	0,0731	0,0818	0,635	
NO ₂ ⁻	10	0,0805	0,0901	0,576	
	30	0,0834	0,0934	0,556	
	50	0,1020	0,1142	0,455	
K ₂ Cr ₂ O ₇ (за Cr ⁶⁺)	5	0,0819	0,0917	0,567	
	10	0,0941	0,1054	0,493	
ГМІМНБК	10	0,0766	0,0858	0,606	
	30	0,0696	0,0779	0,667	
	50	0,0556	0,0623	0,810	

Фосфонові кислоти в присутності цинку захищають метали від корозії в прісній воді (табл. 4). У водопровідній воді ОЕДФК у присутності йонів цинку забезпечує ступінь захисту 71 % для міді, 80 % – для латуні, 20...92 % – для Ст. 3 і сталі 20. Невисокий ступінь захисту для нержавіючої сталі обумовлений її високою стійкістю до корозії у водних середовищах. У цьому випадку реалізується адсорбційно-пасиваційний механізм захисту металів від корозії, коли ОЕДФК і йони цинку сприяють створенню міцної мономолекулярної кисневої плівки на поверхні металу, що гідрофобізує його поверхню.

Таблиця 4 – Вплив оксиетиледендвофосфонові кислоти (10 мг/дм³) у присутності йонів цинку (5 мг/дм³) на швидкість корозії металів у водних середовищах

Метал	Середовище	Швидкість корозії		Коефіцієнт гальмування	Ступінь захисту від корозії, %
		г/(м ² · год)	мм/рік		
Сталь Ст. 3	водопровідна вода	0,0031	0,0035	12,5	92,0
	модельний розчин	0,0631	0,0706	1,0	-
	ОВ ШУ «Покровське»	0,0489	0,0548	0,8	-
Сталь 20	водопровідна вода	0,0028	0,00314	13,7	92,7
	модельний розчин	0,0516	0,0578	0,9	-
	ОВ ШУ «Покровське»	0,0462	0,0517	0,9	-
Нержавіюча сталь 12Х18Н10Т	водопровідна вода	0,0006	0,0007	1,3	23,1
	модельний розчин	0,0026	0,0030	0,3	-
	ОВ ШУ «Покровське»	0,0017	0,0019	0,4	-
Мідь М-2	водопровідна вода	0,0015	0,00145	3,5	71,4
	модельний розчин	0,0279	0,0270	0,9	-
	ОВ ШУ «Покровське»	0,0384	0,0372	1,0	-
Латунь Л62	водопровідна вода	0,0014	0,00152	5,1	80,4
	модельний розчин	0,0331	0,0360	1,0	-
	ОВ ШУ «Покровське»	0,0324	0,0353	1,2	16,7

У високомінералізованих середовищах (моделю розчині та освітленій воді ШУ «Покровське») пасиваційна киснева плівка не утворюється, тому для жодного з використаних металів не було відзначено зменшення швидкості корозії в разі використання ОЕДФК, Zn^{2+} .

За вмісту хлоридів понад 400 мг/дм^3 швидкість корозії мідних сплавів може перевищувати $0,05 \text{ мм/рік}$. Виразкова корозія відбувається зі швидкістю $0,3...0,4 \text{ мм/рік}$ за повільного циркулювання охолодної води (до $0,6 \text{ мм/с}$) і температур понад $50 \text{ }^\circ\text{C}$ на виході з конденсаторів. Тому обладнання з мідних сплавів є малостійким у високомінералізованих водах. Якщо в воді присутні комплексоутворювальні йони-поліфосфати, поверхнево-активні речовини, фосфорорганічні комплекси, її агресивна дія посилюється [3].

Для високомінералізованих розчинів, коли на поверхні металів не утворюються пасиваційні чи дифузійні оксидно-гідроксидні захисні плівки, найкращим виходом є зменшення вмісту кисню в воді. Цього можна досягти, додаючи в розчин відновник, наприклад, сульфід натрію (табл. 5).

Таблиця 5 – Вплив сульфїту натрію на корозію металів у модельному розчині

Метал	Доза, мг/дм^3	Температура, $^\circ\text{C}$	Швидкість корозії, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	Коефіцієнт гальмування		Ступінь захисту від корозії, %	
				I	II	I	II
Ст. 3	100	15	0,0299	2,100	1,340	52,40	25,37
	500	15	0,0102	6,156	3,823	83,76	73,84
	1000	15	0,0062	10,129	6,920	90,13	84,10
	2000	15	0,0056	11,21	6,964	91,08	85,64
	100	30	0,0492	2,132	1,048	53,10	4,58
	500	30	0,0401	2,616	1,287	61,77	23,30
Нержавіюча сталь 12X18H10T	1000	30	0,0157	6,682	3,287	85,03	69,58
	100	15	0,0002	4,000	4,000	75,00	75,00
	500	15	0,0001	8,000	8,000	87,50	87,50
Мідь М-2	1000	15	0,000	>100	>100	100,0	100,0
	100	15	0,0092	2,620	0,898	61,83	–
	500	15	0,0072	3,347	0,736	71,18	–
Латунь Л62	1000	15	0,0052	4,635	1,019	78,43	1,87
	100	15	0,0128	2,627	0,515	61,93	–
	500	15	0,0071	4,775	0,930	79,06	–
Латунь Л62	1000	15	0,065	4,913	1,015	79,65	1,48

Наявність сульфїту натрію зменшує швидкість корозії нелегованої й нержавіючої сталі не лише в модельному розчині, але й у водопровідній воді. Ступінь захисту від корозії для Ст. 3 порівняно з модельним розчином становить 91 %, із водопровідною водою – 85 %. Ефективність захисту зростає із збільшенням дози. Ефект помічено за витрати інгібітору 100 мг/дм^3 . Із підвищенням температури розчинність кисню у воді зменшується, що дозволяє скоротити витрату інгібітору. Високу ефективність сульфїту натрію забезпечує і під час захисту нержавіючої сталі. Задовільним було зменшення агресивності сольового розчину й відносно латуні й міді.

Висновки. Визначено вплив сольового складу розчину на швидкість корозії металів. Доведено, що збільшення солемісту до 3 % стимулює корозійне розчинення міді й латуні, що обумовлено складністю утворення оксидної плівки на поверхні металу. Якщо для сталі Ст. 3 і сталі 20 швидкість корозії в солевих розчинах зростає в $1,5...2,0$ рази порівняно з швидкістю корозії у водопровідній воді, то для мідних сплавів – майже на порядок. Установлено, що інгібітори-пасиватори, які ефективно захищають метали від корозії в прісній воді, є стимуляторами корозії в розчинах із підвищеним солемістом. Вивчено вплив сульфїту натрію на корозію металів в розчинах. Визначено, що корозійна активність солевих розчинів зменшується з підвищенням концентрації сульфїту натрію внаслідок зменшення вмісту кисню в воді.

У подальшому планується встановити ефективні інгібітори корозії для сплавів заліза та міді.

Список використаної літератури

1. Улиг Г. Г. Коррозия и борьба с ней / Г. Г. Улиг, Р. У. Реви ; пер. с англ. – Л. : Химия, 1989. – 456 с.
 2. Сороченко В. Ф. Лигносulfонат натрия как средство предотвращения коррозии стали в оборотной воде / В. Ф. Сороченко // Химия и технология топлив и масел. – 1997. – № 1. – С. 45–48.
- Пат. 2253697 РФ. Ингибитор коррозии латуни и углеродистых сталей / Н. Б. Гаврилов. – Оpubл. 10.06.05.