

НОСАЧОВА Ю. В., к.т.н., доц.; ЯРОШЕНКО М. М., магістрант;
 КОРЗУН А. О., студент; КОРОВЧЕНКО К. С., студент
 Національний технічний університет України
 «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

СПОВІЛЬНЕННЯ КОРОЗІЇ ЕЛЕМЕНТІВ ОБЛАДНАННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ЗА ПІДВИЩЕНИХ ТЕМПЕРАТУР

Розглянуто здатність йонів важких металів сповільнювати процес корозії та вплив на їх ефективність температури середовища. Визначено ряд металів що показали найкращі результати та експериментально досліджено їх ефективність при 30 °С та 50 °С.

Ключові слова: корозія, інгібітори, поляризаційний опір, важкі метали, підвищена температура.

© Носачова Ю. В., Ярошенко М. М., Корзун А. О., Коровченко К. С., 2017.

Постановка проблеми. Вивчення зменшення швидкості процесу корозії за рахунок введення інгібіторів необхідне для вирішення таких проблем, як зменшення матеріальних витрат в результаті корозії трубопроводів, резервуарів, котлів, деталей машин. Вирішення цієї проблеми дозволить зменшити економічні затрати. Це також призведе до збільшення надійності обладнання, яке в результаті корозії може зруйнуватися з катастрофічними наслідками. Крім того втрати світового фонду металу в результаті корозії завдають значних екологічних і економічних збитків.

На сьогоднішній день промислові підприємства України все ще споживають значну кількість води з природних джерел. До найбільш значних споживачів води у промисловості відносяться підприємства чорної металургії та енергетики. Незважаючи на те, що на цих підприємствах достатньо широко застосовується оборотне водопостачання, об'єм якого в Україні перевищив 80 %, кількість стічних вод, що скидаються у водойми ще дуже велика і складає 1,5 млрд. м³/рік.

Тому актуальною є проблема захисту металів від корозійних процесів. В даній роботі досліджується вплив йонів важких металів на швидкість корозії в водних середовищах.

Аналіз стану проблеми. Захист водоймищ від забруднення стічними водами – це, в першу чергу, правильне невикористання споживання води промисловістю. На сучасному етапі розвитку народного господарства існуючий розподіл на водопостачання та водовідведення втрачає свій сенс та перетворюється у єдиний комплекс – водного господарства того чи іншого виду виробництва, де головне завдання – це створення систем без скиду стічних вод, тобто створення замкнутих систем оборотного водопостачання, наслідком яких є значне скорочення забору свіжої води з природних джерел.

Для досягнення цієї цілі слід уникати різного роду втрат води. Які можуть виникнути при корозії обладнання, трубопроводів.

Тому дослідження впливу йонів важких металів як інгібіторів корозії є важливою задачею для зниження ступеню корозії обладнання в замкнутих системах водопостачання.

Виклад основного матеріалу. В даній роботі в якості середовища використовувалася водопровідна вода м. Києва. Вона характеризується невисокою концентрацією хлоридів та сульфатів, не перевищує нормативи [1] за показниками якості. В деякій мірі хлориди та сульфати можуть вплинути на процес проходження корозії, але в даній воді ці показники достатньо незначні.

Характеристика водопровідної води наведена в табл. 1.

При виборі інгібітору для дослідження до уваги був прийнятий той факт, що йони, котрі мають вільну d – орбіталь є відомими реагентами для сповільнення корозійних процесів в нейтральних водних середовищах. За їх рахунок йони металів приєднують кисень, що створює на поверхні сталі оксидну плівку, яка діє як бар'єр для дифузії кисню [2].

В ході проведених експериментів використовувалися йони металів, що мають вільну d – орбіталь. А саме: Zn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Cr³⁺, а також цікавим було розглянути вплив Al³⁺.

Оцінку ефективності інгібіторів корозії проводили при перемішуванні зі швидкістю 400 об/хв. Тривалість дослідів – 4 години. Швидкість корозії контролювали методом поляризаційного опору [3]. Концентрація інгібіторів коливалась від 1 до 5 мг/дм³. Результати вимірювання отримували усередненням даних з 4-х паралельних дослідів.

Як корозійне середовище використовували водопровідну воду.

Таблиця 1- Характеристики водопровідної води м. Київ

Показник	Значення показника в пробі
Вміст йонів Ca ²⁺ , мг-екв/дм ³	3,44
Вміст йонів Mg ²⁺ , мг-екв/дм ³	1,2
pH	6,85
Лужність, мг-екв/дм ³	4,64
Жорсткість, мг-екв/дм ³	4,64
Вміст сульфатів, мг-екв/дм ³	30
Вміст хлоридів, мг-екв/дм ³	20

Оцінку корозії методом поляризаційного опору здійснювали з допомогою індикатору поляризаційного опору P5126 та двох електродного датчика відкорозійно-індикаторної установки УК-2 з електродами зі сталі 20, які були спеціально підготовлені для роботи як описано в [4]. Датчик встановлювали в стакан, об'ємом 150 см³, і через певні проміжки часу вимірювали поляризаційний опір Rp з допомогою індикатора P5126. Інтегруванням площі під кривою, що була побудована у координатах Rp – t (час), та поділом отриманої сумарної площі на загальний час визначали середнє значення Rp за час досліду. Величина поляризаційного опору обернено-пропорційна швидкості корозії сталі.

Коефіцієнт зниження швидкості корозії (j) визначали відношенням середнього поляризаційного опору (Rp_{ср}) досліджуванального розчину до середнього поляризаційного опору (Rp_{ср}⁰) вихідного розчину:

$$j = \frac{Rp_{ср}}{Rp_{ср}^0}$$

Ступінь захисту відкорозії (Z) розраховували, виходячи із коефіцієнту зниження швидкості корозії, за формулою:

$$Z = \left(1 - \frac{1}{j}\right) \cdot 100$$

Як інгібітори корозії сталі в даній роботі використовували солі важких металів. В таблиці 2 наведено результати обчислень середнього поляризаційного опору (Rp) по різним йонам важких металів, коефіцієнт зниження швидкості корозії (j) та ступінь захисту від корозії (Z).

При перемішуванні середовища, в якому відсутні інгібітори корозії, киснева гідрофобізуюча плівка нестабільна, тому ступінь корозії досить значний. Значення середнього поляризаційного опору становить всього 0,173 кОм.

В присутності йонів металів при достатній дифузії кисню до поверхні сталі під час перемішування утворюється пасиваційна киснева плівка, що сприяє зниженню швидкості корозії та підвищенню поляризаційного опору. Перемішування також сприяє покращенню дифузії йонів металів до поверхні сталі, що в свою чергу призводить до підвищення стабільності пасиваційної плівки на поверхні металу.

Серед всіх йонів по ступіню захисту від корозії найкращими виявилися йони Zn²⁺, Pb²⁺, Cr³⁺. Дослідження йонів Cu²⁺ показало що мідь не захищає метал від корозії, а, навпаки, вміст в 1 дм³ дистильованої води лише 0,1 мг міді цілком достатньо, щоб викликати появу пітинга на металі. Однак вплив міді в значній мірі визначається наявністю в середовищі інших речовин, наприклад хлоридів, при спільній присутності яких збільшуються корозійні втрати вже при вмісті йонів міді 0,06 мг/дм³. А так, як Київська водопровідна вода знезаражується хлором, то в композиції з даними елементом мідь здатна навіть стимулювати розвиток корозії. Це пояснюється тим, що в електрохімічному ряді напруг мідь розміщена правіше від водню, а значить, вона є менш хімічно активною і важче окислюється. Тому важко досягти утворення оксидної плівки на поверхні металу. Крім того мідь може витіснити зі сталі залізо, чим збільшує її корозію.

Таблиця 2 – Вплив йонів важких металів на зниження швидкості корозії в київській водопровідній воді при перемішуванні

Інгібітор	Доза, мг/дм ³	Rp _{ср} , кОм	J	Z, %
Холоста проба водопровідна вода	–	0,173	–	–
Zn ²⁺	1	0,778	4,5	77
	2	0,789	4,56	78
	5	1,802	10,42	90
Pb ²⁺	1	0,269	1,55	35
	2	0,39	2,27	56
	5	1,65	9,55	89
Cu ²⁺	1	0,091	0,526	0
	2	0,226	1,3	23
	5	0,283	1,64	40
Ni ²⁺	1	0,121	0,699	0
	2	0,173	1,00	0,3
	5	0,228	1,546	24
Cd ²⁺	1	0,223	1,29	22
	2	0,243	1,41	28
	5	0,311	1,85	44
Co ²⁺	1	0,162	1,22	5
	2	0,169	1,277	8
	5	0,192	1,451	20
Al ³⁺	1	0,126	0,728	0
	2	0,207	1,198	17

	5	0,412	2,38	58
Mn ²⁺	1	0,093	0,535	0
	2	0,147	0,852	0
	5	0,445	2,57	61
Cr ³⁺	1	0,321	1,85	46
	2	1,04	5,99	83
	5	1,8	10,5	91
Zn ²⁺	1	0,173	—	—
	2	0,778	4,5	77
	5	0,789	4,56	78
Pb ²⁺	1	1,802	10,42	90
	2	0,269	1,55	35
	5	0,39	2,27	56

З таблиці 2. видно, що йони Zn²⁺ мають високий рівень захисту при всіх концентраціях. Йони Cr³⁺ в концентрації 1 мг/дм³ не здають значного захисту від корозії. Проте при вищих концентраціях ступінь захисту від корозії навіть вищий, ніж в попереднього металу. Для інгібування процесів корозії, можна також використовувати йони Pb²⁺, котрий при концентрації 5 мг/дм³ захищає метал в достатній мірі. Йони Mn²⁺ лише при найвищій концентрації виявляли здатність затримувати корозію. Ni²⁺, Cd²⁺ та Co²⁺ проявили пасивність у процесі захисту від корозії.

В м'якій воді потенціал алюмінію більш позитивний, ніж в сталі, тому покриття з данного металу захищає сталь в достатній мірі. Проте для водопровідної води м. Києва, яка має деякі перевищення по жорсткості та концентрації йонів Cl⁻, Al³⁺ не проявив себе як якісний інгібітор.

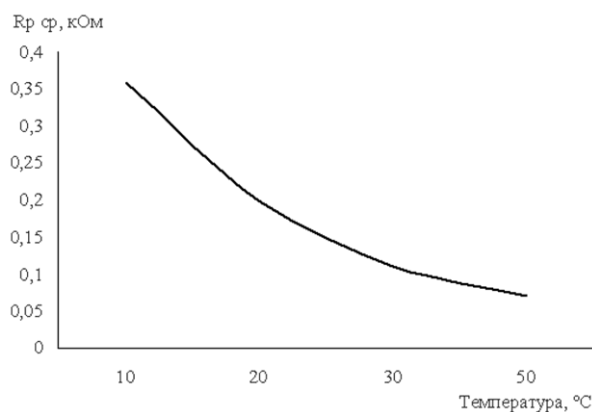


Рис. 1 – Залежність середнього поляризаційного опору від температури корозійного середовища

процес сповільнення корозії за допомогою йонів важких металів при температурі 30°C дещо погіршується. Так, як термодинамічна ймовірність здійснення більшості реакцій, що приводять до утворення захисних плівок, з підвищенням температури падає. В той же час ріст температури сприяє збільшенню швидкості реакції. Результати досліджень наведено у таблиці 4.

Таблиця 4 – Вплив іонів важких металів на зниження швидкості корозії в кийській водопровідній воді при перемішуванні та за температури 30 °C

Інгібітор	Доза, мг/дм ³	Rp _{ср} , кОм	J	Z, %
Холоста проба водопровідна вода	—	0,108	—	—
Cr ³⁺	1	0,07	0,69	0
	2	0,124	1,15	13
	5	0,151	1,4	29
Zn ²⁺	1	0,066	0,612	0
	2	0,09	0,859	0
	5	0,139	1,289	22
Pb ²⁺	1	0,066	0,6	0
	2	0,116	1,07	7

Проте в промислових системах охолодження температура води приймається на рівні 30–50 °C, що має великий вплив на швидкість електрохімічної корозії металів. Це відбувається завдяки зміні швидкості дифузії перенапруження електрохімічних процесів, розчинності кисню та продуктів корозії. В переважаючі кількості випадків залежність швидкості корозії від температури носить експотенціальний характер.

Як видно з рисунку 1, дійсно при температурі 10 °C коефіцієнт середнього поляризаційного опору є найвищим і становить 0,430 кОм, далі з підвищенням температури даний коефіцієнт падає і при 50 °C зменшується до значення 0,07 кОм.

Тому було цікавим також дослідити вплив температури на процес проходження корозії при використанні інгібіторів. Дослідження показали, що

	5	0,143	1,32	25
--	---	-------	------	----

З таблиці 5 видно, що ступінь захисту всіх металів різко знижується при температурі 50 °С. Йони Cr^{3+} і Zn^{2+} показали невеликий результат при дозі 5 мг/дм³, а йони Pb^{2+} виявили здатність сповільнювати корозію і при дозі 2 мг/дм³, проте вона не є значною для досягнення ефективних результатів в реальних умовах.

Зі зростанням температури середовища спостерігається суттєве зниження ступеню захисту при використанні іонів d-металів. Це пояснюється зниженням концентрації кисню з підвищенням температури і неможливістю утворення кисневої поляризаційної плівки, що захищає поверхню сталі від корозії. Якщо при дозі іонів цинку 5 мг/дм³ ступінь захисту складала 90 % при температурі 20 °С, то при температурах 30 і 50 °С ступінь захисту складає відповідно – 38 та 22 %.

Висновки. В літературному огляді описано проблему корозії, механізм її проходження. Детально розписано про існуючі види корозії. А також методи захисту від даної проблеми. Зокрема, захисні покриття, захист обладнання систем водокористування від корозії за допомогою інгібіторів.

Проте для широкого впровадження у виробництво та ефективної експлуатації ресурсозберігаючих замкнених систем водокористування актуальними є створення доступних та інгібіторів корозії металів для нейтральних водних середовищ.

В результаті проведених досліджень вивчено вплив іонів d-металів на процеси протікання корозії в нейтральному водному середовищі. За рахунок створення пасиваційної кисневої плівки при кімнатній температурі і в умовах підвищеної аерації показано, що іони цинку, хрому та кадмію ефективні при використанні в діапазоні концентрацій 2–5 мг/дм³.

Досліджено протікання корозійних процесів в водному середовищі при підвищеній температурі. В умовах зниження концентрації кисню та прискорення перебігу електрохімічних реакцій спостерігалось суттєве зниження інгібуючих властивостей іонів d-металів. Ступінь захисту знизився з 85–92 % для іонів цинку при 20 °С до 15–20 % при 50 °С.

Таблиця 5 – Вплив іонів важких металів на зниження швидкості корозії в київській водопровідній воді при перемішуванні та за температури 50 °С

Інгібітор	Доза, мг/дм ³	R _{р,ср} , кОм	J	Z, %
Холоста проба водопровідна вода	–	0,07	–	–
Cr^{3+}	1	0,053	0,758	0
	2	0,069	0,986	0
	5	0,078	1,118	11
Zn^{2+}	1	0,065	0,924	0
	2	0,066	0,937	0
	5	0,113	1,61	38
Pb^{2+}	1	0,066	0,942	0
	2	0,077	1,1	9,6
	5	0,08	1,14	12,6

Перспективи подальших досліджень. В подальшому планується продовжити досліджувати вплив іонів важких металів на процеси корозії, перевірити їх ефективність в композиції зі стабілізаторами накипоутворення, такими, як НТФ та ОЕДФК. А також вивчити вплив даних речовин на біооброшення.

Список використаної літератури

1. Государственные санитарные нормы и правила «Гигиенические требования к воде питьевой, предназначенной для потребления человеком» ГСанПиН 2.2.4-171-10. Приказ Министерства здравоохранения Украины 12.05.2010 № 400 Зарегистрировано в Министерстве юстиции Украины 1 июля в 2010 г. за № 452/17747.
2. Гомеля Н. Д., Шутько Г. А. Коррозионные процессы в присутствии солей некоторых металлов// Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1997. – № 1. – с. 38–41.
3. Герасименко Ю. С., Кулезова Н. Ф., Борискин А. В. Коррозионно – индикаторная установка УК–2 // Водоснабжение и сан. техника. – 1988. – № 11. – С. 23.
4. Гомеля Н. Д., Носачева Ю. В. Разработка ингибиторов отложения осадков для обеспечения ресурсосбережения в системах водопотребления. Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2004, № 5. – С. 29–32.
5. Рачев Х., Стефанова С. Справочник по коррозии: Пер. с болг. / Перевод С. И. Нейковского; под редакцией и с предисл. Н. И. Исаева. – М. : Мир, 1982. – 520 с.
6. Улиг Г. Г., Ревы Р. У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: Пер. с англ. / Под ред. А. М. Сухотина. – Л. : Химия, 1989. – Пер.изд., США, 1985. – 456 с.
7. Семенова И. В., Флорианович Г. М., Хорошилов А. В. Коррозия и защита от коррозии / Под. ред. И. В. Семеновой – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.

Надійшла до редакції 19.09.2016