

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРОВАНИЯ ГИДРООКСИДОМ НАТРИЯ КОРРОЗИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМ ОБОРОТНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ

Досліджений вплив гідроксиду натрію на швидкість і характер корозії чорних металів у мінералізованій оборотній воді. Показано, що гідроксид натрію є ефективним інгібітором корозії вуглецевої сталі СтЗ і сірого чавуну СЧ 18–36. За результатами гравіметричних та поляризаційних досліджень визначений характер руйнування, розрахований ваговий показник швидкості корозії і електрохімічні параметри зазначених матеріалів у оборотній воді

Ключові слова: оборотні води, корозія, вуглецева сталь, сірий чавун, мінералізація, гідроксид натрію

Исследовано влияние гидрооксида натрия на скорость и характер коррозии черных металлов в минерализованной оборотной воде. Показано, что гидрооксид натрия является эффективным ингибитором коррозии углеродистой стали СтЗ и серого чугуна СЧ 18–36. По результатам гравиметрических и поляризационных исследований определен характер разрушения, рассчитан массовый показатель скорости коррозии и электрохимические параметры указанных материалов в оборотной воде

Ключевые слова: оборотные воды, коррозия, углеродистая сталь, серый чугун, минерализация, гидрооксид натрия

А. И. Пилипенко

Кандидат технических наук
Кафедра технической электрохимии*
E-mail: opilipenko1984@gmail.com

А. М. Панчева

Кандидат технических наук, ассистент
Кафедра охраны труда и окружающей среды*
E-mail: panchevaana@mail.ru

А. М. Резниченко

Кандидат технических наук
Кафедра охраны труда и техногенно-экологической безопасности**
E-mail: reznichenko@nuczu.edu.ua

О. В. Миргород

Кандидат технических наук, доцент
Кафедра пожарной профилактики в населенных пунктах**
E-mail: mir-oksa@ukr.net

Н. Н. Мирошніченко

Кандидат технических наук, доцент
Кафедра интегрированных технологий, процессов и аппаратов*
E-mail: d_tasha@ukr.net

А. Л. Синческул

Кандидат технических наук
Кафедра химической технологии неорганических веществ, катализа и экологии*
E-mail: als-train@ukr.net

*Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»
ул. Кирпичева, 2, г. Харьков, Украина, 61002

**Национальный университет гражданской защиты Украины
ул. Чернышевская, 94, г. Харьков, Украина, 61023

1. Введение

Охлаждающие оборотные воды представляют собой техническую воду, многократно используемую в технологических операциях периодического нагрева и охлаждения в теплообменных аппаратах предприятий металлургической и химической промышленности [1]. Определяющим требованием к оборотной воде является

ее минимальное коррозионное действие на аппаратуру, трубопроводы, насосы и сооружения [2].

В процессе использования на предприятиях часто происходит повышение минерализации воды, что обуславливает увеличение ее коррозионной активности [3, 4]. Поэтому периодически оборотные воды сбрасывают в канализацию или частично заменяют свежей. Это не целесообразно, так как для крупных предприятий их объем

может составлять сотни тысяч или даже миллионы кубометров [3, 5]. Актуальным является создание замкнутых циклов, позволяющих многократно использовать оборотные охлаждающие воды [3]. Вопросам коррозионной стойкости конструкционных материалов в слабоминерализованных оборотных водах уделяется большое внимание [1].

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Основными конструкционными материалами систем оборотного водоснабжения являются черные металлы [3]. Отдельные детали оборудования (запорная аппаратура, насосы, теплообменники и др.) изготавливаются из сплавов на основе цветных металлов: латуни, бронзы, титана. Отсюда понятен интерес к коррозионному поведению черных металлов в оборотных системах.

Главными факторами, влияющими на скорость коррозии металлов в оборотной воде, являются ее химический состав [3], минерализация [6], количество растворенных в воде газов [7], температура и pH [8], скорость движения жидкости, состояние поверхности металла [9]. Однако коррозионная агрессивность воды, вероятно, зависит еще и от многих неучитываемых факторов, в том числе от наличия в составе воды примесей, которые нельзя определить обычным химическим анализом.

Характерными условиями, определяющими коррозию оборудования оборотных систем, являются следующие:

1) охлаждение оборотной воды в градирнях распылением способствует насыщению ее кислородом. Происходящая при этом циркуляция обеспечивает хороший приток кислорода к поверхности металла. В результате создаются благоприятные условия для протекания коррозии с кислородной деполяризацией [1, 5];

2) вследствие испарения воды в охлаждающих устройствах происходит увеличение концентрации солей в охлаждающей воде, сопровождающееся повышением ее агрессивности. К тому же, оборотная вода может загрязняться примесями, характерными для конкретных производств: нефте- [2, 6] или коксохимии [5], металлургии [3];

3) теплопередающие поверхности изготовлены из различных металлов, температурный градиент в разных местах оборотного цикла неоднороден [4];

4) коррозионный процесс связан с явлениями термостабильности и биогенности [10, 11].

Следует отметить особое влияние на коррозионную агрессивность оборотной воды двух последних факторов. Карбонатные отложения и действие микроорганизмов являются причиной того, что часто применяемые методы защиты от коррозии систем оборотного водоснабжения неэффективны [10]. Отложения карбонатов кальция и магния защищают металл от коррозии, однако толстые слои карбонатных отложений на поверхности металла являются причиной уменьшения теплопередачи [4].

Биологические обрастания снижают скорость теплообмена в холодильном оборудовании, уменьшают пропускную способность воды по трубам и загрязняют оборотную воду вследствие отмирания и отложения частиц организмов [12, 13]. Изменение температурного режима, скорости потока и химического состава в свою очередь оказывают влияние на электрохимическую коррозию [5].

Снижение скорости коррозии конструкционных материалов систем оборотного водоснабжения достигается либо предварительной обработкой воды [3], либо введением в нее ингибиторов [5]. Целью предварительной обработки воды является возможно более полное удаление из нее растворенного кислорода и солей жесткости. Ингибиторы, в зависимости от их типа, затормаживают анодную или катодную реакцию электрохимической коррозии. Применение ингибиторов является достаточно экономичным и эффективным способом защиты металлов.

В нейтральных водных растворах черные металлы защищают добавлением окислителей-пассиваторов: солей хромовой или азотистой кислоты [3]. Существенным недостатком нитритов, а особенно – хроматов и бихроматов, является их токсичность.

Достаточно распространение в качестве ингибиторов коррозии получили одно-, двух- и трехзамещенные фосфаты [9], а также полифосфаты [5]. Их преимуществами являются нетоксичность, доступность, дешевизна, а также возможность предупреждения образования солевых карбонатных отложений. Однако фосфатные ингибиторы обуславливают интенсивное развитие водорослей в оборотной воде, что приводит к увеличению интенсивности биообрастания оборудования.

Перспективным является использование ингибиторов на основе композиций органических веществ: модифицированных фосфорсодержащих веществ [6], органических фосфонатов [7], водорастворимых полимеров [8]. Недостатком композиции на основе натриевых и калиевых солей смеси гексановой и этилгексановой кислот, предложенной в работе [6], является сложность получения ингибитора постоянного состава. Это объясняет разброс экспериментальных данных, демонстрирующих его эффективность. Вещество, использованное авторами в работе [7], представляет собой соль 1-оксиэтилидендифосфоновой кислоты с 2-диметил-аминометилфенолом (комплексон ОМЭД). Как указывают сами авторы, данное вещество не производится в промышленном масштабе, а получено в результате опытного синтеза. Кроме того, ингибитор эффективно работает только в паре с сульфатом цинка, введение которого в оборотную воду приводит к появлению в ней нежелательного иона тяжелого металла. Сульфированные олигомеры (нафталинформальдегидный и меламинформальдегидный), лигносульфонаты, натриевые соли полиакриловой кислоты, полигексаметиленгуанидин фосфат (анавидин) – вещества, ингибирующие свойства которых были исследованы в работе [8], являются канцерогенами и плохо разлагаются в природных условиях. Общим недостатком органических ингибиторов является их высокая стоимость. Это особенно проявляется при обработке оборотных вод, объем которых может составлять миллионы кубических метров.

Поэтому перспективным является поиск веществ, способных одновременно обладать следующими свойствами: существенно снижать скорость коррозии черных металлов, предотвращать развитие микроорганизмов и водорослей, быть дешевым и доступным. Таким веществом может быть гидроксид натрия (NaOH) – распространенный и достаточно дешевый продукт химической промышленности. Кроме того, NaOH обладает бактерицидными свойствами [6]. Возможность использования одного и того же вещества для одновременной защиты от коррозии и подавления биообрастания обусловила направление исследований, проведенных в данной работе.

3. Цель и задачи исследования

Целью данной работы являлась разработка нового способа защиты от коррозии оборудования систем оборотного водоснабжения на основе гипотезы о связи между скоростью коррозии черных металлов и значением pH воды.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- установить влияние состава оборотной воды на характер и скорость коррозии углеродистой стали Ст3 и серого чугуна СЧ 18–36 в минерализованной оборотной воде;

- определить основные электрохимические характеристики углеродистой стали Ст3 и серого чугуна СЧ 18–36 в зависимости от состава и pH коррозионной среды.

4. Методика коррозионных исследований серого чугуна и углеродистой стали в минерализованной оборотной воде

Подготовку образцов к гравиметрическим испытаниям проводили по общепринятой схеме [14]. Образцы шлифовали наждачной или шлифовальной бумагой и полировали на войлочном круге. Полированные образцы обезжиривали щелочным раствором, промывали дистиллированной водой и просушивали фильтровальной бумагой. Образцы подвешивали на стеклянные крючки и помещали в колбы объемом 1 л с коррозионной средой. Для поддержания постоянного значения температуры растворов колбы устанавливали в кристаллизаторах объемом 5 л, заполненных водопроводной водой. Испытания проводили на шлифованных образцах, изготовленных из углеродистой стали Ст3 размером 40×25×3 мм и серого чугуна СЧ 18–36 диаметром 30 мм и толщиной 2–3 мм. Продолжительность испытаний составляла 1560 ч, температура растворов – 22 °С. pH раствора контролировали каждые сутки и при необходимости проводили его корректировку. Убыль массы образцов определяли путем взвешивания на весах марки ANG 200. Характер коррозионного разрушения металла оценивали визуально и при помощи лупы с увеличением в 8–12 раз. В результате испытаний определяли характер коррозии, ее массовый показатель k_m ($г \cdot (м^2 \cdot ч)^{-1}$) и защитный эффект Z (%).

Электрохимические испытания проводили путем снятия поляризационных зависимостей при помощи потенциостата ИРС-PrO. Ячейка для исследований представляла собой U-образный сосуд из стекла, в котором анодное и катодное пространство были разделены стеклянной диафрагмой.

В качестве вспомогательного электрода применяли платину. Электродные потенциалы измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Для исследований использовали цилиндрические образцы стали марки Ст3 и чугуна марки СЧ 18–36 диаметром и длиной 10 мм. Рабочей поверхностью служил торец образца.

Образцы шлифовали наждачной бумагой с постепенным переходом от бумаги большей к бумаге меньшей зернистости. После шлифования образцы механически полировали, используя хромовую пасту. Полированные электроды обезжиривали водным щелочным раствором, промывали водой и просушивали

фильтровальной бумагой. Перед опытом образцы выдерживали в растворе в течении 30 мин. Значения токов на потенциостатических поляризационных зависимостях фиксировали после выдержки электрода при заданном потенциале в течении 5 мин. В результате поляризационных измерений определяли стационарный потенциал $E_{ст}$, потенциал питтингообразования $E_{пит}$, область пассивного состояния ΔE исследованных образцов.

5. Результаты исследований коррозии стали Ст3 и чугуна СЧ 18–36 в минерализованных оборотных водах

Одним из наиболее важных факторов, влияющих на коррозию металла, является pH раствора. Возможность использования металла на практике часто определяется значениями pH, в пределах которых он удовлетворительно стоек. Как правило, pH оборотной воды на предприятиях поддерживается пределах от 6 до 8 [1].

Скорость коррозии железа в щелочной области pH замедляется [14, 15]. Однако эти данные касаются или неминерализованных растворов или растворов, для поддержания pH которых при проведении исследований использовали универсальную буферную смесь, содержащую фосфат-ион, который является ингибирующим компонентом.

Поэтому представляет интерес исследование защитного воздействия NaOH на конструкционные материалы оборотных систем, работающих на минерализованной воде. Перспективность использования гидроксида натрия обуславливается его дешевизной, что выгодно отличает его от большинства недешевых и часто токсичных ингибиторов коррозии. Дополнительным доводом в пользу использования NaOH является то, что он обладает свойством подавлять развитие бактерий и водорослей [13]. Поэтому возможно использовать один и тот же реагент как для защиты от коррозии, так и для подавления биообрастания.

Повышение pH оборотной воды, связанное с добавлением NaOH, может привести к усилению процесса солеотложения. Однако в оборотной воде при работе на воде повышенной минерализации для подпитки системы достаточно конденсата, то есть воды, не содержащей дополнительных количеств солей жесткости. Иногда оборотные циклы подпитывают не речной, а очищенной водой, содержащей до 2 г·л⁻¹ NaCl и имеющей общую жесткость до 1,5–2 (мг·эquiv)·л⁻¹.

Таким образом, в производственных условиях подпитка системы водой, содержащей минимальное количество солей жесткости, позволит избежать проблемы солеотложения даже при щелочных значениях pH оборотной воды.

Предположение об использовании NaOH для подавления коррозии в оборотных водах требует лабораторной проверки. Это необходимо для определения конкретных условий при которых скорость коррозии будет соответствовать допустимым значениям (до 0,1 г (м²·ч)⁻¹) [5].

Результаты влияния pH на скорость коррозии углеродистой стали и серого чугуна в оборотной воде с минерализацией 0,02 М приведены в табл. 1. Продолжительность испытаний – 1560 ч, температура – 22 °С.

Таблица 1

Влияние pH на скорость коррозии углеродистой стали и серого чугуна в оборотной воде с содержанием 0,02 М NaCl

Материал	pH	Место испытания	$k_m, \text{г} \cdot (\text{м}^2 \cdot \text{ч})^{-1}$	Характер коррозии
Сталь Ст3	8	в объеме электролита	0,0280	пятнами
Сталь Ст3	10	в объеме электролита	0,0155	пятнами
Сталь Ст3	11	в объеме электролита	0,0102	пятнами
Сталь Ст3	13	в объеме электролита	0,0085	пятнами
Сталь Ст3	8	в зоне ватерлинии	0,1047	неравномерная
Сталь Ст3	10	в зоне ватерлинии	0,0658	неравномерная
Сталь Ст3	11	в зоне ватерлинии	0,0563	неравномерная
Сталь Ст3	13	в зоне ватерлинии	0,0172	пятнами
Чугун СЧ 18–36	8	в объеме электролита	0,0426	пятнами
Чугун СЧ 18–36	10	в объеме электролита	0,0245	пятнами
Чугун СЧ 18–36	11	в объеме электролита	0,0178	пятнами
Чугун СЧ 18–36	13	в объеме электролита	0,0172	пятнами
Чугун СЧ 18–36	8	в зоне ватерлинии	0,1546	неравномерная
Чугун СЧ 18–36	10	в зоне ватерлинии	0,1134	пятнами
Чугун СЧ 18–36	11	в зоне ватерлинии	0,0963	пятнами
Чугун СЧ 18–36	13	в зоне ватерлинии	0,0226	пятнами

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, с увеличением pH раствора до 13-ти, скорость коррозии металлов значительно уменьшается, особенно в зоне ватерлинии (в 5–8 раз). Очевидно, это обусловлено образованием при щелочных значениях pH нерастворимых защитных пленок, непосредственно тормозящих процесс анодного растворения.

Результаты, полученные путем гравиметрических измерений, были дополнены электрохимическими исследованиями электродов, изготовленных из серого чугуна марки СЧ 18–36 (рис. 1).

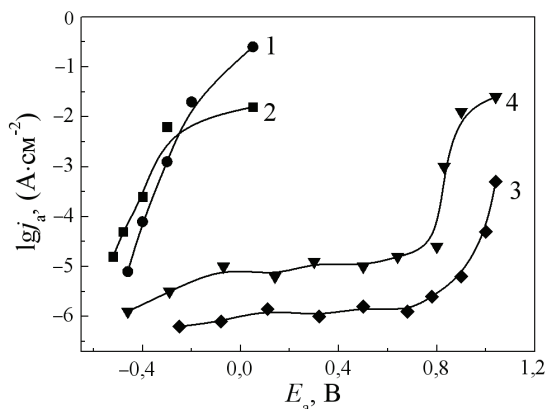


Рис. 1. Влияние pH раствора на анодные поляризационные кривые серого чугуна СЧ 18–36 в оборотной воде с содержанием 0,02 М NaCl, pH минерализованной воды: 7(1); 10(2); 11,4(3); 12,7(4)

Аналогичные поляризационные кривые получены и на углеродистой стали марки Ст3.

Основные характеристики анодных процессов на чугуне марки СЧ 18–36 в зависимости от pH в оборотной воде с содержанием 0,02 М NaCl обобщены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние pH на основные электрохимические характеристики анодных процессов на чугуне марки СЧ 18–36

pH	$E_{ст}, \text{В}$	$E_{питт}, \text{В}$	$\Delta E, \text{В}$
7,0	-0,45	-0,45	отсутствует
8,5	-0,42	-0,42	отсутствует
9,2	-0,42	-0,42	отсутствует
10,0	-0,46	-0,36	0,1
11,4	-0,35	+0,80	1,0
12,7	-0,15	+0,85	1,2

Анализ данных табл. 2 показывает, что эффективное влияние pH на характеристики анодных процессов в исследуемых условиях происходит при $\text{pH} \geq 11,4$. При этих значениях pH стационарный потенциал металла облагораживается, что свидетельствует о торможении непосредственно анодного процесса. При $\text{pH} \geq 11,4$ потенциал питтингообразования значительно смещается в положительную сторону: процесс заживления питтингов происходит быстрее, чем их образование. Тем самым увеличивается область пассивного состояния на анодной поляризационной кривой, и при $\text{pH} = 12,7$ эта область равняется 1,2 В.

Таким образом, сдвигом pH раствора в щелочную область можно эффективно затормозить скорость коррозии черных металлов в оборотной воде, особенно в зоне ватерлинии.

В производственных целях необходимо определить эффективность защиты гидроксида натрия в оборотной воде с содержанием 0,1 М NaCl. Добавление NaOH в воду до $\text{pH} = 11-13$ уменьшает скорость коррозии исследуемых металлов. Скорость коррозии в объеме раствора уменьшается в 3–4 раза сравнительно со скоростью коррозии при нейтральных значениях pH (рис. 2, кривые 1 и 2). Для металлов, находящихся в зоне ватерлинии, скорость коррозии снижается на порядок (рис. 2, кривые 3 и 4).

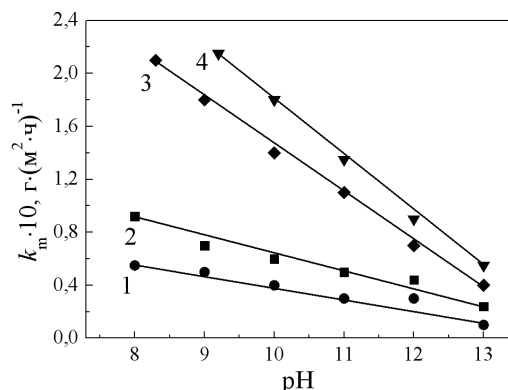


Рис. 2. Влияние pH на скорость коррозии углеродистой стали Ст3 и серого чугуна СЧ 18–36 в оборотной воде с содержанием 0,1 М NaCl: 1 – Ст3 в объеме электролита; 2 – СЧ 18–36 в объеме электролита; 3 – Ст3 в зоне ватерлинии; 4 – СЧ 18–36 в зоне ватерлинии

В оборотной воде с содержанием 0,1 и 0,2 М NaCl скорость коррозии углеродистой стали и чугуна при pH=12 остается ниже, чем в оборотной воде с концентрацией NaCl=0,2 М и pH=6–8. Полученные значения скорости коррозии практически не превышают скорость коррозии данных сплавов в дистиллированной воде: для чугуна $k_m=0,0118-0,0176 \text{ г} \cdot (\text{м}^2 \cdot \text{ч})^{-1}$; для углеродистой стали $k_m=0,0122-0,0727 \text{ г} \cdot (\text{м}^2 \cdot \text{ч})^{-1}$.

Рассчитана степень защиты Z черных металлов гидроксидом натрия в 0,1 М растворе NaCl (табл. 3). Анализ приведенных данных показывает, что эффективное ингибирующее действие NaOH в растворе хлорида натрия проявляется при pH=11,2 и резко возрастает при pH=13 (Z=90 %).

Наблюдаемые зависимости влияния pH на скорость коррозии черных металлов объясняются характером изменения контролирующей стадии. В объеме раствора наиболее замедленной стадией коррозионного процесса является диффузия кислорода к поверхности металла. С увеличением pH от 7 до 12 растворимость кислорода в 0,1 М растворе NaCl уменьшается от 13,4 до 9,38 мг · л⁻¹. Такое изменение оказывает определенное тормозящее влияние на катодный процесс и скорость коррозии в целом. Однако в основном скорость коррозии уменьшается за счет образующихся при щелочных значениях pH на металле оксидно-гидроксидных пленок. Пленки замедляют как катодный процесс (за счет затруднения прохождения через нее кислорода), так и анодный процесс. Степень анодного контроля с повышением pH от 7 до 12 в 0,1 М растворе NaCl для исследуемых металлов увеличивается с 0 до 32,5 % (табл. 3).

Таблица 3

Влияние pH на степень защиты углеродистой стали Ст3 и серого чугуна СЧ 18–36 в 0,1 М растворе NaCl

Металл	pH	Степень защиты Z, %	
		в объеме	в зоне ватерлинии
СЧ 18–36	9	18,4	13,9
СЧ 18–36	10	36,7	28,6
СЧ 18–36	11	53,8	48,9
СЧ 18–36	12	71,6	57,8
СЧ 18–36	13	84,5	70,6
Ст3	9	17,4	18,5
Ст3	10	34,5	35,6
Ст3	11	51,7	57,1
Ст3	12	69,1	72,1
Ст3	13	89,6	89,3

В зоне ватерлинии, где доступ кислорода свободный, скорость коррозии определяется анодным процессом растворения металла. Увеличение pH до 11–13 способствует образованию защитных пленок на металле. Пленки непосредственно тормозят процесс диффузии, поэтому ингибирующий эффект NaOH в зоне ватерлинии выше, чем в объеме электролита.

Полученные зависимости подтверждены результатами электрохимических исследований. На рис. 3 приведены катодные и анодные поляризационные зависимости, полученные в оборотной воде с концентрацией 0,1 М NaCl и pH=12. При наложении катодного потенциала вначале

наблюдается положительный ток, что свидетельствует о депассивации поверхности чугуна и углеродистой стали катодной поляризацией. Катодная поляризационная кривая, снятая от стационарного потенциала, проходит при больших плотностях тока и более положительных потенциалах. Это подтверждает возможность восстановления оксидной пленки наряду с основным катодным процессом. Наклон поляризационной кривой при плотностях тока от 10⁻⁶ до 10⁻⁵ А · см⁻² составляет величину порядка 0,1 В. При больших плотностях тока наблюдается более резкое смещение потенциала в отрицательную сторону. Плотности токов при обратном ходе катодной кривой на восстановленной поверхности примерно в 5 раз меньше токов прямого хода.

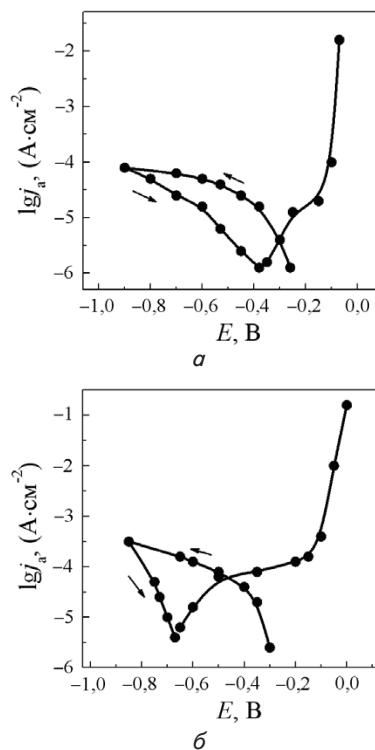


Рис. 3. Поляризационные зависимости черных металлов в минерализованной оборотной воде: а – катодные и анодные зависимости на сером чугуне СЧ 18–36; б – катодные и анодные зависимости на углеродистой стали Ст3. с(NaCl)=0,1 М; pH=12

На анодной кривой имеется участок пассивного состояния, величина которого составляет 0,2 В для чугуна и 0,35 В для углеродистой стали. Процесс питтингообразования начинается на чугуне при потенциале –0,1 В, на углеродистой стали при потенциале +0,15 В. Стационарные потенциалы чугуна (–0,25 В) и углеродистой стали (–0,2 В) попадают в область пассивного состояния. Таким образом, чугун и углеродистая сталь при pH=12 в 0,1 М растворе NaCl корродируют из пассивного состояния, при котором определяющей стадией является анодный процесс.

Влияние pH на анодные поляризационные кривые изучено для обоих металлов в растворе NaCl с концентрацией 0,1 М (рис. 4, а). Для чугуна дополнительно исследовано влияние pH в воде с концентрацией 0,2 М NaCl (рис. 4, б). Экспериментальные данные, представ-

ленные на рис. 3, показывают, что чугун и углеродистая сталь имеют обширную область пассивного состояния при pH>10. При pH=10 область пассивного состояния незначительна, а при pH<10 эта область на анодной кривой вообще отсутствует. Аналогичная закономерность получена на чугуне в 0,2 М растворе NaCl.

ния на чугуне отсутствует. Углеродистая сталь проявляет несколько большую склонность к пассивному состоянию. На ней замедленность анодного процесса наблюдается при pH≥9,2. Именно замедленность анодного процесса вследствие пассивного состояния металла приводит к уменьшению скорости коррозии металла.

Таким образом, надежный защитный эффект NaOH для углеродистой стали и серого чугуна в оборотной воде с концентрацией 0,1 М NaCl наблюдается при pH≥11,4 (табл. 4).

Таблица 4

Влияние pH на электрохимические характеристики анодных процессов на чугуне и углеродистой стали

Металл	c(NaCl), М	pH	E _{ст} , В	E _{пит} , В	ΔE, В
СЧ 18–36	0,02	7,0	-0,45	-0,45	отсутствует
СЧ 18–36	0,02	8,5	-0,42	-0,42	отсутствует
СЧ 18–36	0,02	9,2	-0,42	-0,42	отсутствует
СЧ 18–36	0,02	10,0	-0,46	-0,46	отсутствует
СЧ 18–36	0,02	11,4	-0,35	+0,80	1,20
СЧ 18–36	0,02	12,7	-0,15	+0,85	1,00
СЧ 18–36	0,1	7,0	-0,35	-0,35	отсутствует
СЧ 18–36	0,1	8,5	-0,35	-0,35	отсутствует
СЧ 18–36	0,1	9,2	-0,30	-0,30	отсутствует
СЧ 18–36	0,1	10,0	-0,35	-0,28	0,07
СЧ 18–36	0,1	11,4	-0,35	-0,15	0,20
СЧ 18–36	0,1	12,7	-0,25	+0,20	0,70
СЧ 18–36	0,2	7,0	-0,25	-0,25	отсутствует
СЧ 18–36	0,2	8,5	-0,30	-0,30	отсутствует
СЧ 18–36	0,2	9,2	-0,40	-0,40	отсутствует
СЧ 18–36	0,2	10,0	-0,30	-0,25	0,05
СЧ 18–36	0,2	11,4	-0,30	-0,10	0,20
СЧ 18–36	0,2	12,7	-0,30	-0,10	0,55
Ст3	0,1	7,0	-0,35	-0,35	отсутствует
Ст3	0,1	8,5	-0,35	-0,35	отсутствует
Ст3	0,1	9,2	-0,30	-0,05	0,25
Ст3	0,1	10,0	-	-	-
Ст3	0,1	11,4	-0,30	+0,1	0,40
Ст3	0,1	12,7	-0,30	-	-

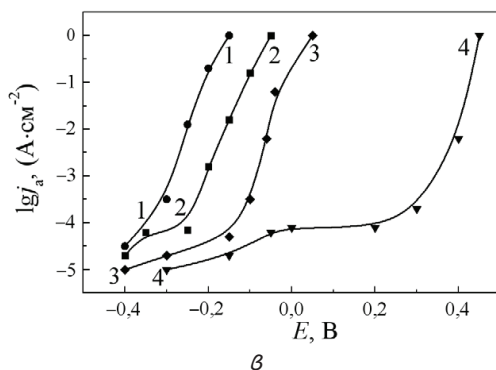
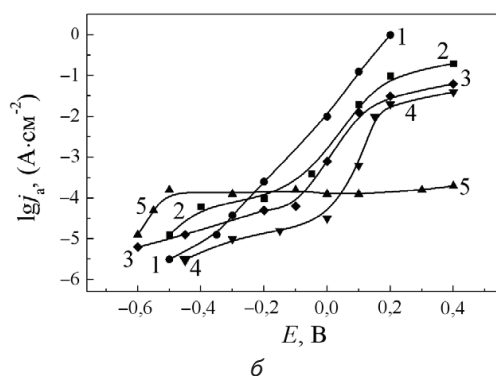
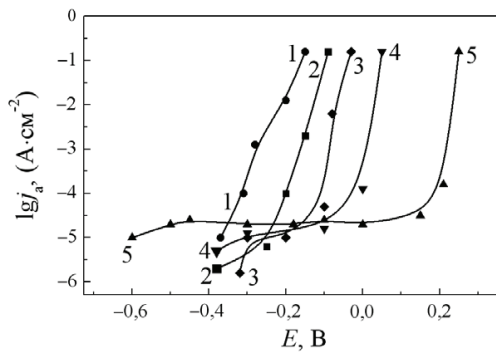


Рис. 4. Влияние pH на поляризационные зависимости: а – поляризационные зависимости серого чугуна СЧ 18–36 в оборотной воде, содержащей 0,1 М NaCl, pH раствора: 8,1(1); 9,2(2); 11(3); 11,4(4); 12,7(5); б – поляризационные зависимости углеродистой стали Ст3 в оборотной воде, содержащей 0,1 М NaCl, pH раствора: 8,1(1); 9,2(2); 11(3); 11,4(4); 12,7(5); в – поляризационные зависимости серого чугуна 18–36 в оборотной воде, содержащей 0,2 М NaCl, pH раствора: 8,5(1); 10(2); 11,4(3); 12,7(4)

Основные характеристики анодных процессов на чугуне и углеродистой стали в зависимости от pH минерализованной воды приведены в табл. 4. При исследованных концентрациях NaCl значительная область пассивного состояния на анодной поляризационной кривой проявляется при pH≥11,4. При pH<10 область пассивного состояния

Данные, приведенные в табл. 4, свидетельствуют о том, что повышение pH оборотной воды обуславливает перевод чугуна и стали в пассивное состояние. С ростом pH E_{пит} исследованных образцов смещается в область положительных значений. Это указывает на то, что скорость процесса прекращения роста питтингов начинает превышать скорость их образования, что является доказательством торможения анодной реакции. Склонность к переходу в пассивное состояние особенно заметна для серого чугуна. Для этого сплава она возрастает при повышении pH воды и снижается при увеличении ее минерализации.

6. Обсуждение результатов коррозионных исследований серого чугуна и стали в оборотных водах

Таблица 5

Влияние pH на основные электрохимические характеристики стали в 0,1 М растворе NaCl

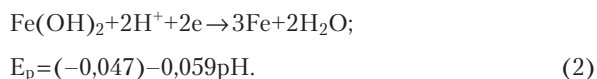
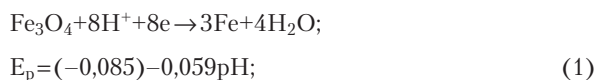
pH	E _{ст} , В	E _{по} исходной поверхности, В	ΔE, В	E _{пр} , В	E _{по} -E _{пр} , В	E _{по} , В	E металла после опыта, В
8	-0,35	-0,35	0,0	-0,38	0,08	-0,32	-0,68
10	-0,32	-0,15	0,15	-0,32	0,17	-0,30	-0,52
12	-0,30	+0,52	0,82	-0,25	0,75	+0,75	-0,34
13	-0,30	-	0,85	-	-	-	-0,30

Торможение скорости коррозии стали и чугуна с помощью NaOH обусловлено переводом металла в пассивное состояние, при котором может проявляться его склонность к питтинговой коррозии. Это свойство указанных сплавов изучено при помощи метода циклической поляризации. На анодных участках зависимостей, снятых на металле в растворе с pH=12, наблюдается обширная область пассивного состояния. В средах с pH=10 эта область незначительна, а при pH=8 она отсутствует. Увеличение области пассивного состояния с ростом pH связано со сдвигом потенциала питтингообразования E_{питт} в положительную сторону, в то время как значение стационарного потенциала E_{ст} почти не изменяется. Потенциал репассивации E_{пр} с увеличением pH сдвигается в положительную сторону, что объясняется увеличением склонности к самозалечиванию образовавшихся питтингов.

Разница между потенциалом питтингообразования E_{по} и E_{пр} возрастает с увеличением pH и при pH=12 достигает значения +0,75 В. Это связано с более значительным сдвигом E_{по} в положительную сторону по сравнению с E_{пр}. Разная скорость роста E_{по} и E_{пр} при увеличении pH показывает, что процесс прекращения роста питтингов происходит значительно труднее, чем их возникновение. При pH=12 область пассивного состояния на анодной кривой сохраняется и при повторном ее ходе, составляя 0,1 В. При повторной развертке кривых в области pH=8–12 E_{по} сдвигается в катодную область на 0,02–0,25 В по сравнению с E_{по} на исходной поверхности электрода. В растворах с pH=13 такого сдвига не наблюдается. Это объясняется тем, что образующиеся при pH≤12 питтинги залечиваются медленно и тем самым уменьшают E_{по} при повторном ходе кривой.

С увеличением pH анодные плотности токов уменьшаются, что объясняется ингибирующим действием NaOH.

На полученных зависимостях зафиксировано возрастание катодного тока в области потенциалов (-0,7)–(-0,8) В. При повторном ходе этот эффект проявляется заметнее. Увеличение катодного тока в данной области потенциалов согласно диаграмме Пурбэ можно объяснить процессом восстановления оксидов или гидрооксидов железа по реакциям:



Этот факт подтверждается тем, что E_{ст} после циклирования при pH=8 возрастает до -0,68 В. При протекании реакций (1), (2) на поверхности электрода образуется восстановленное железо с активной неокисленной поверхностью. Это вызывает сдвиг потенциала в отрицательную сторону.

С увеличением pH ток, обусловленный реакцией (2), увеличивается, что можно объяснить повышением адгезии Fe(OH)₂ к металлу.

На основании полученных зависимостей определены основные электрохимические характеристики стали в 0,1 М растворе NaCl (табл. 5).

В растворе с pH=12–13 после снятия кривых E_{ст} сдвигается незначительно по отношению к его значению на исходной поверхности. Потенциал металла после циклирования облагораживается с возрастанием pH. Эти факты подтверждают надежность защитной пленки при pH=12 даже в 0,1 М растворе NaCl. Защитные свойства пленки повышаются с ростом pH. При pH=13 анодные токи обратного хода на 2–3 порядка меньше, чем при pH=12. Можно предположить, что в растворе с pH=13 при окислении образуется настолько прочная пленка из Fe(OH)₂ и γ-Fe₂O₃, что она сохраняется и при обратном ходе кривой. Очевидно, что при pH=13 резкое возрастание анодного тока при E>0,6 В объясняется процессом выделения кислорода из воды по реакции:



$$E_p = 1,218 - 0,059\text{pH} \text{ (при } p(\text{O}_2) = 21,21 \text{ кПа)}. \tag{4}$$

Расчетное значение потенциала при подстановке pH=13 в уравнение (4) составляет -0,46 В, что близко к экспериментальному значению.

Уменьшение скорости коррозии железа в щелочных растворах традиционно связывается с защитным действием образующихся оксидов. Считается, что гидрооксидные пленки не обладают защитными свойствами. Это связано с рыхлостью и пористостью гидрооксидных пленок, что обуславливает их слабую связь с поверхностью металла. Образование защитного слоя объясняется следующей схемой: при анодной поляризации в раствор переходят ионы Fe²⁺, которые сразу же вступают в реакцию с ионами гидроксила, с образованием осадка Fe(OH)₂. Находящийся в контакте с металлом осадок подвергается дальнейшему анодному окислению, причем образуется плотный слой оксида, препятствующий дальнейшему растворению металла. Таким образом, предлагается следующая схема образования защитного оксида [14]:



Основной причиной снижения скорости коррозии железа в щелочных средах, возможно, является уменьшение растворимости Fe(OH)₂ с увеличением pH [14, 16]. Кривая зависимости растворения железа от pH раствора подчиняется такому же закону, как и кривая зависимости растворимости Fe(OH)₂ в растворе NaOH. Такая корреляция позволяет сделать вывод о том, что скорость коррозии в щелочных растворах тормозится вследствие уменьшения растворимости гидроксида железа.

7. Выводы

1. Исследовано влияние содержания гидроксида натрия на скорость и характер коррозии углеродистой стали Ст3 и серого чугуна СЧ 18–36 в оборотной воде повышенной минерализации. Показано, что увеличение рН воды до 13 обуславливает уменьшение скорости коррозии испытанных сплавов, особенно в зоне ватерлинии (в 5–8 раз). При возрастании рН среды от 8 до 13 k_m стали Ст3 в объеме электролита снижается от 0,0280 до 0,0085 $г \cdot (м^2 \cdot ч)^{-1}$. В зоне ватерлинии k_m снижается от 0,1047 до 0,0172 $г \cdot (м^2 \cdot ч)^{-1}$. Массовый показатель коррозии для серого чугуна СЧ 18–36 изменяется от 0,0426 до 0,0172 и 0,1546 до 0,0226 $г \cdot (м^2 \cdot ч)^{-1}$ соответственно. Полученные значения не превышают скорость коррозии этих сплавов в дистиллированной воде и находятся в области допустимых значений.

2. На основании электрохимических исследований установлено, что ингибирующее действие NaOH анодного процесса на чугуне наиболее эффективно при значе-

ниях $pH \geq 11,4$. Это подтверждается облагораживанием стационарного потенциала металла, что свидетельствует о торможении анодного процесса. При $pH \geq 11,4$ потенциал питтингообразования значительно смещается в положительную сторону и процесс залечивания питтингов происходит быстрее, чем их образование. Область пассивного состояния на анодных поляризационных зависимостях увеличивается от 0,1 В при $pH = 10$ до 1,2 В при $pH = 12,7$. Изучено влияние рН на анодные поляризационные зависимости стали Ст3 в 0,1 М растворе NaCl и серого чугуна СЧ 18–36 в 0,02, 0,1 и 0,2 М растворе NaCl. Установлено, что при $pH > 10$ сталь и особенно чугун склонны к переходу в пассивное состояние. При $pH = 10$ область пассивного состояния сплавов незначительна, а при $pH < 10$ отсутствует. Методом циклической поляризации изучено влияние рН на склонность стали и чугуна к пассивации и питтинговой коррозии в оборотной воде, содержащей 0,1 М NaCl. Показано, что с ростом рН наблюдается увеличение области пассивного состояния и величины потенциала репассивации, а также уменьшение анодных токов.

Литература

1. Сталинский, Д. В. Эффективные системы водоснабжения, очистки промышленных и хозяйственно-бытовых стоков [Текст] / Д. В. Сталинский, С. И. Эпштейн, З. С. Музыка // Экология и промышленность. – 2012. – № 4. – С. 4–9.
2. Болотова, Ю. В. Коррозия теплообменного оборудования нефтехимических производств [Текст] / Ю. В. Болотова, О. И. Ручкина // Вестник ПНИПУ. Сер.: Машиностроение, материаловедение. – 2015. – Т. 17, № 4. – С. 102–119.
3. Гаврилов, Н. Б. Реагентная обработка оборотной охлаждающей воды [Текст] / Н. Б. Гаврилов // Химическая технология. – 2008. – Т. 9, № 7. – С. 340–344.
4. Чиченин, В. В. Исследование интенсивности коррозии и накопления отложений при упаривании циркуляционной воды в промышленных оборотных системах охлаждения [Текст] / В. В. Чиченин, В. А. Кишневицкий, А. С. Грицаенко, С. Л. Савич, И. Д. Шуляк // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2015. – Т. 6, № 8 (78). – С. 34–40. doi: 10.15587/1729-4061.2015.54752
5. Нестеренко, С. В. Ингибирование и бактерицидная обработка подпиточной воды для замедления коррозии в системе оборотного цикла при использовании фенольных сточных вод коксохимических производств [Текст] / С. В. Нестеренко, В. А. Качанов, В. И. Григоров, Л. Д. Канцелал // Вестник НТУ «ХПИ». Сер.: Химия и химическая технология. – 2008. – № 16. – С. 88–92.
6. Сафин, Д. Х. Особенности применения фосфатной технологии ингибирования систем водооборота на ОАО «Нижнекамскнефтехим» [Текст] / Д. Х. Сафин, Д. И. Хасанова // Коррозия: материалы и защита. – 2010. – № 7. – С. 7–12.
7. Ушаков, Г. В. Разработка ингибитора отложения солей жесткости и коррозии в водных средах на основе органического фосфоната для систем оборотного водоснабжения предприятий химической и коксохимической промышленности [Текст] / Г. В. Ушаков, Г. А. Солодов, С. В. Мочальников // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 310, № 1. – С. 144–148.
8. Чиркунов, А. А. Формирование защитных слоев на низкоуглеродистой стали ингибитором коррозии на основе анавидина [Текст] / А. А. Чиркунов, Ю. И. Кузнецов, Л. П. Казанский // Коррозия, материалы, защита. – 2007. – № 9. – С. 27–32.
9. Тамазашвілі, А. Т. Порівняння ефективності фосфатних інгібіторів корозії сталі у водопровідній воді [Текст] / А. Т. Тамазашвілі, М. І. Мазна, Л. В. Сіренко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – Т. 2, № 13 (56). – С. 28–31. – Режим доступа: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/3943/3611>
10. Хасанова, Д. И. Анализ причин биоотложений в системах оборотного водоснабжения нефтехимических производств [Текст] / Д. И. Хасанова, Д. Х. Сафин // Экология и промышленность России. – 2014. – № 4. – С. 48–52.
11. Cervova, J. Corrosive protection of metal materials in cooling water [Text] / J. Cervova, M. Hagarova, P. Lackova // American Journal of Materials Science and Application. – 2014. – Vol. 2, Issue 1. – P. 6–10.
12. Ping, X. Microbiological Induced Corrosion on Brass in Recycling Cooling Water System Makeup by Reclaimed Water [Text] / P. Xu, Z. Xu, J. Wang, Y. Zhang, T. Liu // Materials Sciences and Applications. – 2012. – Vol. 03, Issue 04. – P. 253–258. doi: 10.4236/msa.2012.34037
13. Flemming, H.-C. Why Microorganisms Live in Biofilms and the Problem of Biofouling [Text] / H.-C. Flemming // Springer Series on Biofilms. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2009. – P. 3–11. doi: 10.1007/978-3-540-69796-1_1
14. Schweitzer, P. A. Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes and preventative methods [Text] / P. A. Schweitzer. – New York: CRC Press, 2009. – 416 p. doi: 10.1201/9781420067712
15. Cicek, V. Corrosion Engineering [Text] / V. Cicek. – John Wiley & Sons, 2014. – 288 p. doi: 10.1002/9781118720837
16. Saha, J. K. Corrosion of Construction Steels in Marine and Industrial Environment. Frontier Work in Atmospheric Corrosion [Text] / J. K. Saha. – Springer India, 2013. – 189 p. doi: 10.1007/978-81-322-0720-7