

М. І. Донченко, Ю. С. Герасименко, Н. А. Білоусова,
О. Г. Срібна, Р. М. Редько, Г. С. Васильєв

КОМБІНОВАНИЙ ЗАХИСТ МАЛОВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ У ВОДІ З НАДЛИШКОМ ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

Розроблено комбінований спосіб захисту маловуглецевої сталі від вуглекислотної корозії. Спосіб полягає у введенні у воду інгібітору ІКВС-2 і одночасному анодному розчиненні цинку або магнію. Виявлено синергізм гальмуючих факторів і відмінності дії цих металів. Використання розробленого способу знижує швидкість корозії в 50 і більше разів.

Одним з шляхів підвищення економічності використання природного газу та екологічності генераторів тепла є створення нового типу обладнання - контактних водонагрівачів (КВН) з підвищеним коефіцієнтом корисної дії (ККД). Проте для їх впровадження необхідно вирішити корозійні проблеми, що виникають внаслідок нагріву води при безпосередньому контакті продуктів згоряння природного газу з теплоносієм (водою). Підвищена агресивність води, обумовлена поглинанням кисню та продуктів згоряння газу, насамперед, діоксиду вуглецю, частково - оксидів азоту, викликає необхідність розробки нових ефективних способів захисту конструкційних елементів теплогенераторів та сталевих трубопроводів від корозії.

В роботі [1] встановлено підвищення швидкості корозії маловуглецевої сталі майже у два рази в умовах насичення води CO_2 , викликане зниженням рН, зміною електрохімічної поведінки сталі, зокрема утрудненням утворення захисних карбонатних шарів. Було показано, що використання магнієвого захисту сталі у воді з концентрацією CO_2 80-100 мг/дм³ при температурах 35-70°C потребує застосування занадто високих струмів анодного розчинення магнію. Більш ефективним виявився протикорозійний захист за допомогою органічних інгібіторів для водних систем. Але вони дають високий захисний ефект $\gamma \approx 16$ лише при концентрації 100 мг/дм³ і вище, що економічно не вигідно в реальних умовах експлуатації КВН.

Мета даної роботи - розробка способу гальмування корозії мало вуглецевої сталі у воді з підвищеним вмістом вуглекислоти шляхом формування захисних плівок та осадів на сталі за участю природних компонентів води, інгібіторів корозії та продуктів анодного розчинення електронегативних металів.

Для досягнення мети було запропоновано новий підхід до протикорозійного захисту сталі в умовах контактного нагріву води, який передбачає створення комбінованого способу захисту шляхом введення в середовище неорганічного або органічного інгібітору з одночасним анодним розчиненням магнію або цинку.

Реалізація такого способу була проведена на лабораторній установці (рис. 1), де у скляній ємності об'ємом 1,2 дм³ водопровідну воду з жорсткістю 4,0 - 4,3 мг-екв/дм³ нагрівали до 50°C та насичували вуглекислим газом із застосуванням розходоміру до концентрації 80-100 мг/дм³. В цій же ємності проводили розчинення анода (1) в парі з інертним катодом (2) і контролювали швидкість корозії сталі на трьох двоелектродних датчиках (3,4,5) методом поляризаційного опору. Поляризаційний опір (R_p) вимірювали щопівгодини за допомогою індикатора поляризаційного опору Р5126. Перерахунок поляризаційного опору у швидкість корозії виконувався приладом автоматично за зворотно пропорційною залежністю $I_p = K/R_p$. Константа перерахунку R_p на

глибинний показник швидкості корозії I_p дорівнювала $K = 100 \text{ Ом}\cdot\text{мм/рік}$. Тривалість дослідів становила 25–30 годин. Протягом експериментів періодично контролювали: рН, температуру води, концентрацію вуглекислого газу. Після перших 6 годин, не вилучаючи датчики з води, відключали перемішування, нагрів і подачу вуглекислого газу (на неробочі години). Наступного дня умови досліджень відтворювали.

Розраховували середньо-інтегральне значення швидкості корозії за результатами вимірів на трьох датчиках за весь період досліду, ці результати добре узгоджувались з результатами масометричного визначення швидкості корозії.

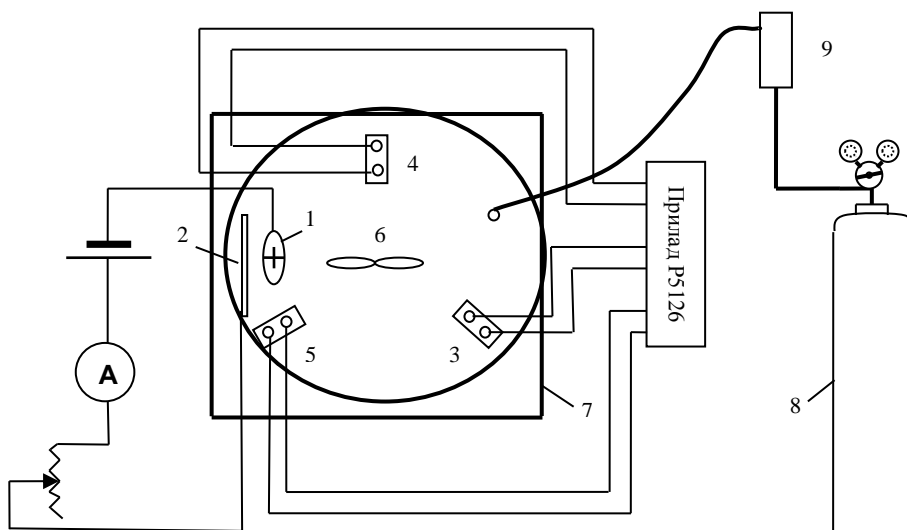


Рис. 1. Схема експериментальної установки:

1 - анод; 2 – катод з нержавіючої сталі; 3-5 – сталеві датчики поляризаційного опору; 6 – лопатева мішалка; 7 – нагрівальна плитка; 8 – балон з CO_2 ; 9 – розходомірний пристрій.

Матеріал датчиків – маловуглецева сталь 20, загальна площа поверхні двох електродів $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ (діаметр 6 мм; довжина 31 мм). Попередня обробка електродів полягала у механічному зачищенні поверхні наждаковим папером марки Р180 та витримці в ексикаторі протягом однієї доби.

Для досліджень вибраний найбільш ефективний інгібітор для водних систем ІКВС-2, розроблений на хіміко-технологічному факультеті НТУУ „КПІ” на основі діетаноламіна та фосфатних сполук [2]. Цей нетоксичний водорозчинний інгібітор корозії призначений для ефективного захисту від корозійних руйнувань технологічного обладнання у замкнутих рециркуляційних водних охолоджувальних системах, окремі елементи, деталі чи вузли яких виготовлені із чорних та кольорових металів.

Першим етапом експериментальних досліджень було виявлення захисної дії шарів, які формуються на поверхні сталі у воді з CO_2 при розчиненні анодів з магнію та цинку без застосування інгібіторів. Було встановлено, що при струмі розчинення 20 - 50 мА (рис.2) швидкість корозії знижується незначно - коефіцієнт гальмування корозії $\gamma \leq 1,5$; підвищення струму призводило до більшого зниження швидкості корозії і утворення великої кількості карбонатів в об'ємі води.

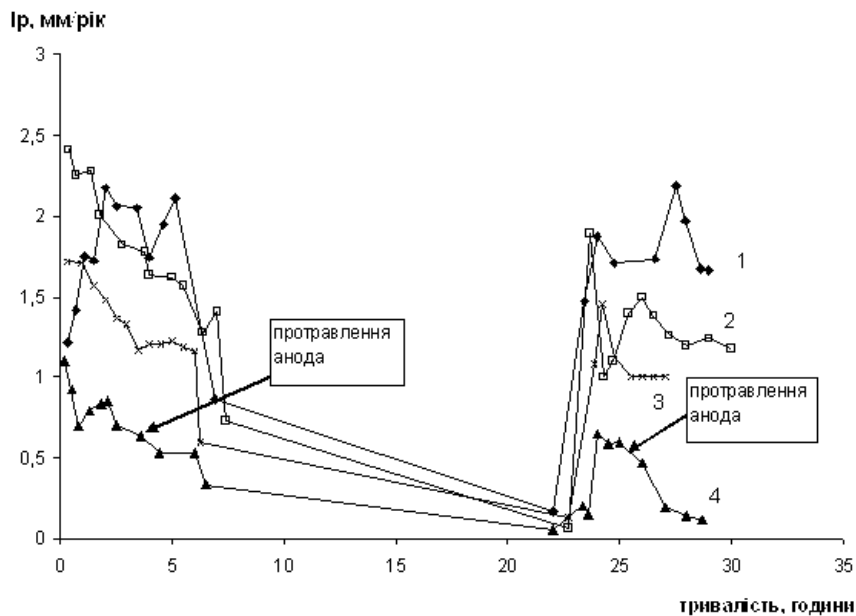


Рис. 2. Зміна швидкості корозії сталі у воді, насиченій CO_2 , без (1) та при анодному розчиненні цинку (2,4) та магнію (3).
Струм анодного розчинення (мА): 1 – 0; 2 – 20 ... 40; 3,4 – 100.

Встановлено, що за умови розчинення анодів струмом 100 мА ефективність гальмування корозії сталі при розчиненні цинку значно вища, ніж при розчиненні магнію. Це можна пояснити тим, що умови утворення поверхневих нерозчинних сполук (карбонатів магнію, цинку) та їх добуток розчинності (ДР) суттєво різняться. Так, за кімнатної температури $\text{ДР ZnCO}_3 = 6 \cdot 10^{-11}$ на декілька порядків перевищує $\text{ДР MgCO}_3 = 2 \cdot 10^{-4}$. Карбонат заліза, $\text{ДР FeCO}_3 = 2 \cdot 10^{-11}$, який може утворюватися на поверхні з продуктів корозії сталі [3], також менш розчинний, ніж карбонат магнію. Нейтральне середовище обумовлює утворення також основних сполук цинку, наприклад, $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$, гідроцикит $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn(OH)}_2$ (природний мінерал), які мають меншу розчинність (1×10^{-3} % за масою), ніж гідроксид. Причому розчинність цих сполук ще знижується в присутності вуглекислого газу через зростання концентрації карбонат-іонів. Може утворюватись також основний карбонат складу $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2$, який має добуток розчинності $\text{ДР } 3 \cdot 10^{-54}$ [4] - набагато нижчий, ніж карбонати цинку та магнію.

Таким чином, анодне розчинення цинку струмом 100 мА приводить до значного гальмування корозії сталі (рис.2) через утворення на її поверхні захисних плівок. Проте, через короткий проміжок часу доводилось вилучати цинковий анод і протравлювати його поверхню для видалення карбонатів через небажане підвищення напруги і спад струму розчинення анода.

При розчиненні магнієвого та цинкового анодів у комбінації із введенням інгібітору процеси формування захисних шарів мають суттєві відмінності.

Результати випробування комбінованого захисту шляхом анодного розчинення магнію струмом 50 мА в присутності 50 мг/дм^3 інгібітору ІКВС-2 наведені на рис. 3. Виявилось, що швидкість корозії знижується в першу годину до величини приблизно $0,4 \text{ мм/рік}$, але далі починає зростати. На другий день швидкість корозії наближається до величини, характерної для вуглекислотної корозії сталі у відсутності захисних заходів. Початкова поведінка сталі є

аналогічною поведінці у випадку індивідуальної дії інгібітору, але є кращою, ніж у випадку індивідуальної дії магнієвого захисту. Подальше прискорення корозії свідчить про те, що утворені поверхневі плівки не є стабільними, тобто сполуки магнію заважають формуванню стійкого захисного шару інгібітору (рис.3, крива 3). Підлучення води в часі при розчиненні магнію в присутності інгібітору не покращує захисної здатності поверхневих сполук.

Алюмінієвий анод взагалі не гальмує вуглекислотну корозію сталі як у відсутності, так і у присутності інгібітору.

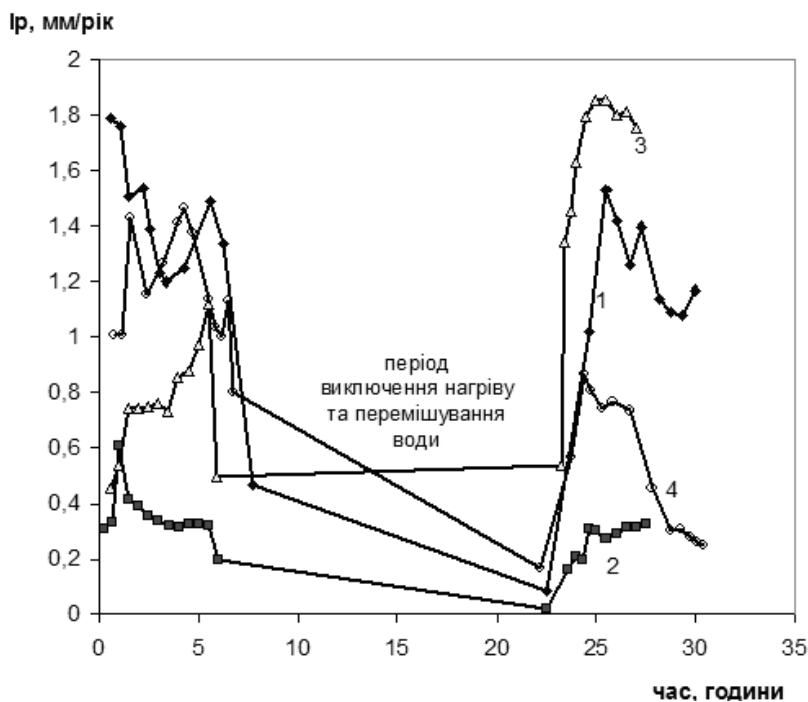


Рис. 3 Зміна в часі швидкості корозії сталі у воді при 50 °C і концентрації CO₂ 80 мг/л при використанні магнієвого (1), інгібіторного (2) та комбінованого (3,4) захисту.

1 – розчинення Mg струмом 50 мА; 2 – введення у воду 50 мг/дм³ інгібітору; 3 - розчинення Mg струмом 50 мА + 50 мг/дм³ інгібітору; 4 - розчинення Mg струмом 100 мА + 50 мг/дм³ інгібітору.

На відміну від розчинення магнію та алюмінію, розчинення цинкового анода в комбінації з інгібітором ІКВС-2 дозволило зменшити швидкість корозії сталі до величини $I_p = 0,03$ мм/рік, тоді як у відсутності захисту $I_p \approx 1,7 - 2$ мм/рік (рис.4). Причому швидкість корозії стрімко знижувалася у перші ж години випробувань. При цьому вдалося в декілька разів знизити захисну концентрацію інгібітору та густину анодного струму розчинення цинку. Спостерігається синергізм захисної дії двох факторів. Так, при індивідуальному захисті інгібітором при концентрації $C_i = 30$ мг/см³ коефіцієнт гальмування корозії на 30-тій годині випробувань становить $\gamma \approx 1,33$; при розчиненні Zn-анода (20 - 40 мА) у відсутності інгібітору $\gamma \approx 1,3$. А при одночасному введенні тієї ж концентрації інгібітору та анодному струмі 30 мА коефіцієнт $\gamma \approx 57$ після 30 годин випробувань. Тобто, розроблений комбінований захист є в десятки разів більш ефективним, ніж індивідуальні способи захисту.

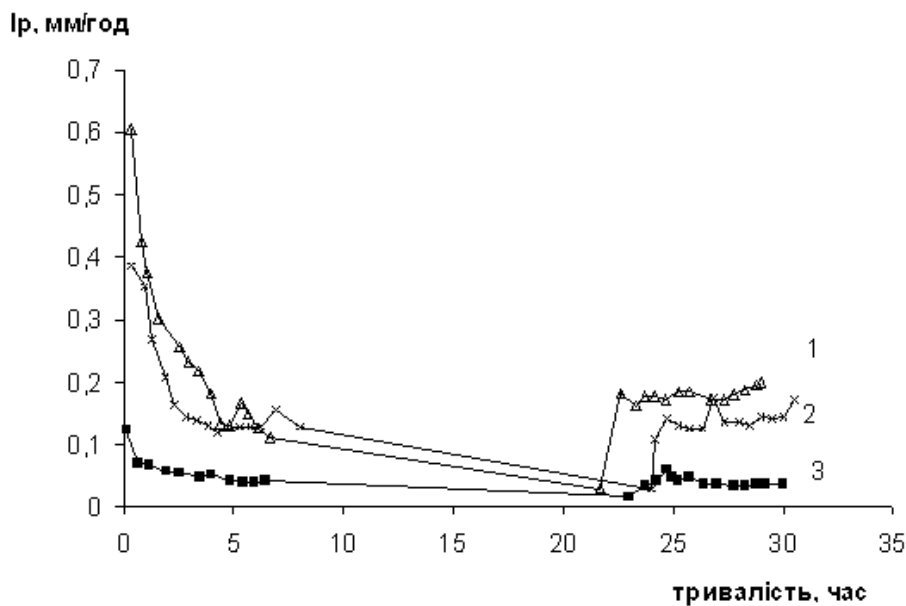


Рис.4. Швидкість корозії сталі у воді при 50 °C і концентрації CO₂ 80 мг/л із комбінованим способом захисту.

1 – розчинення Zn струмом 20 мА + 20 мг/дм³ ІКВС-2; 2 – розчинення Zn струмом 10 мА + 30 мг/дм³ ІКВС-2; 3 – розчинення Zn струмом 30 мА + 30 мг/дм³ ІКВС-2.

Захисні плівки в присутності надлишку карбонатів, обумовленого пропусканням CO₂ крізь воду, стають більш щільними. Дійсно, відомо, що обробка карбонатами гідрофільних аморфних осадів гідроксиду цинку (або основних сульфатів цинку) використовується для зменшення кількості води в осаді і отримання кристалічних фаз в процесах очистки стічних вод та отримання оксидів цинку [5]. Але подібний спосіб зниження вологості осадів непридатний для обробки гідроксидів магнію, алюмінію [6]. Можливо, цей факт також пояснює відсутність захисного ефекту при комбінації інгібіторного захисту із розчиненням магнієвого або алюмінієвого анодів у протилежність цинку.

В роботі [7] вказано, що при корозії сталі в нейтральних розчинах з інгібіторами органофосфонатного типу поряд з гідроксидами та карбонатами можуть утворюватись органофосфонатні комплекси з іонами Fe²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺ які виявляють високу захисну ефективність. Вони мають високі константи стійкості, які залежать від природи ліганду. Найбільшу схильність до комплексоутворення проявляють катіони Zn²⁺, які, на відміну від інших катіонів, здатні утворювати не тільки моноядерні, а й біядерні комплекси. Це може привести до появи поверхнево-активних сполук цинку з органічною добавкою, які мають підвищену адсорбційну здатність та можуть утворювати нерозчинні сполуки. Захисна концентрація інгібітору в цьому випадку є значно меншою, ніж необхідна для індивідуального захисту. Механізм гальмування корозії потребує окремого дослідження.

Таким чином, саме цинк виявився найбільш придатним для комбінованого захисту сталі в умовах роботи контактних водонагрівачів.

Наведені результати відносяться до випадків корозії сталі, що не мала на поверхні шару іржі до проведення дослідів. Загально відомо, що протикорозійна ефективність інгібіторів на поверхні, вкритій продуктами корозії, є значно меншою внаслідок їх гіршої адсорбції. Тому провели дослідження впливу комбінованого

способу захисту на гальмування корозії сталі, попередньо вкритої продуктами корозії. Лабораторні випробування виявили, що після трьох діб кородування сталі застосування комбінованого захисту ($I_a = 30 \text{ mA} + 30 \text{ мг/дм}^3 \text{ ІКВС-2}$) знижує швидкість корозії більш, як у два рази. Очевидно, має місце модифікація плівки продуктів корозії і формування нових поверхневих малорозчинних сполук і комплексів заліза та цинку з органічними сполуками. Хоча, певна річ, в цьому випадку ефективність комбінованого захисту нижча, ніж на чистій металевій поверхні: коефіцієнт гальмування корозії η становить 2,5 – 3,0. Слід зазначити, що введення інгібітору у концентрації 100 мг/дм^3 при випробуваннях на прокородованій поверхні не призводило до більш значного зниження швидкості корозії.

Висновки

Розроблено комбінований спосіб захисту маловуглецевої сталі від вуглекислотної корозії в умовах роботи контактних водонагрівачів, який полягає у введенні у воду органічного інгібітору ІКВС-2 з одночасним розчиненням цинку.

Встановлено, що внаслідок синергетичної дії інгібітору ІКВС-2 і анодного розчинення цинку запропонований спосіб має високу ефективність як на чистій, так і на прокородованій поверхні сталі. Завдяки присутності інгібітору захисна величина струму розчинення цинку знижується, що запобігає пасивації цинку.

Основну роль в комбінованому способі захисту відіграє первинне утворення плівки за участю органічного інгібітору та продуктів розчинення цинку. Регулюючи струм розчинення цинку та концентрацію інгібітору можна впливати на формування на кородуючій сталі поверхневої плівки, забезпечуючи її високу захисну здатність.

Використання розробленого способу дозволить підвищити екологічну безпеку експлуатації КВН, сприятиме заощадженню витрат електроенергії, економії інгібітору, суттєвому зниженню швидкості вуглекислотної корозії і зменшенню локальної корозії маловуглецевої сталі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Корозія сталі в умовах роботи контактних водонагрівачів / Білоусова Н. А., Васильєв Г. С., Донченко М. І., Редько Р. М., Срібна О. Г. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. Спец. вип. : Проблеми корозії та протикорозійного захисту металів : XI Міжнар. конф.-вист. "Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів. Корозія - 2012" Львів.- 2012. – № 9, т. 2. - С. 745-750.
2. Інгібітор корозії металів і сплавів для замкнених водних рециркуляційних систем НПЗ / Богатчук Ю. Я., Лейтар С. П., Денисюк А. М., Кошій В. А. // Прогрес в технології горючих копалин та хімотології паливно-мастильних матеріалів : зб. тез доп. міжнар. наук.-техн. конф. - Дніпропетровськ, 2005. - С. 33-35.
3. Experimental investigation on iron corrosion products formed in bicarbonate/carbonate containing solution at $90 \text{ }^\circ\text{C}$ / S. Savoye, L. Legrand, G. Sagon, S. Lecomte, A. Chasse, R. Messina, P. Toulhoat // Corrosion Science. – 2001. – V. 43. – P. 2049 -2064.
4. Краткий справочник по химии. / под ред. О. Д. Куриленко. - К. : Наукова думка, 1974. – 991с.
5. Пат. 2389810 Российская Федерация, МПК С22В19/34, С22В3/44. Способ получения оксида цинка из слабokonцентрированных растворов / Баратов

Л. Г., Воропанова Л. А., Кондратьев Ю. И. [и др.] ; № 2008135167/02 ; заявл. 28.08.2008 ; опубл. 20.05.2010.

6. Воропанова Л. А. Разработка рационального способа обезвоживания осадка, полученного химической конденсацией цинка / Воропанова Л. А., Баратов Л. Г. // Вестник Владикавказского науч. центра. - 2009. - Т. 9, № 8. - С.59 -63.
7. http://corrosion.su/inhibitors_of_corrosion.php. Кузнецов Ю. И Роль процессов комплексообразования в ингибировании коррозии металлов // Физико-химические основы действия ингибиторов коррозии металлов. : тез. докл. всесоюз. совещ., 16-19 окт., 1989. – М., 1989. - Ч. 2. - С. 7- 9.