

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ № 3 2014
СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК

УДК 541.138.2

Д. В. ЧЕРЕДНИЧЕНКО, П. Д. ВОРОБЬЁВ, Н. П. КРУТЬКО, А. В. РЕГИНО, Е. В. ВОРОБЬЁВА

**МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ ДЛЯ СИСТЕМ
ОБОРОТНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ**

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 29.05.2013)

Введение. Вопросы разработки и совершенствования способов защиты металлов от коррозии и методов ее контроля вызывают постоянный интерес в связи с увеличением сложности оборудования, ужесточением экологических норм и повышением стоимости природных ресурсов, в том числе воды. Одной из основных областей промышленного использования воды являются системы охлаждения технологических сред и оборудования. Развитие промышленности, увеличение объемов потребления воды и рост требований к эффективности эксплуатации таких систем вызывают необходимость разработки технологий коррекционной обработки воды с целью подавления нежелательных процессов коррозии, образования неорганических и биологических отложений.

К наиболее распространенным ингибиторам коррозии для открытых систем охлаждения относятся соли цинка, хроматы и молибдаты [1, 2]. Применение металлосодержащих ингибиторов коррозии обеспечивает эффективную защиту оборудования при умеренных затратах. Основным недостатком хроматов, соединений цинка и в меньшей степени солей молибдена является их токсичность. Неблагоприятное воздействие на окружающую среду, снижение норм по содержанию данных соединений в сточных водах и отсутствие экономически эффективных способов их очистки являются основными причинами постепенного снижения объемов потребления металлосодержащих ингибиторов и необходимости разработки новых реагентов.

В настоящее время к наиболее перспективным соединениям для коррекционной обработки воды можно отнести неорганические и органические соединения фосфора и поликислоты различного состава [2]. По сравнению с металлосодержащими ингибиторами применение полимерных соединений значительно уменьшает отрицательное воздействие на окружающую среду. Широкий спектр полимерных реагентов позволяет создавать композиции, эффективно предотвращающие как коррозию, так и процессы образования неорганических отложений.

Одной из проблем, связанных с применением современных ингибиторов коррозии, является контроль эффективности обработки. Многообразие и особенности химического состава ингибирующих соединений и условий использования воды не позволяют теоретически предсказать оптимальный тип и концентрации реагента, что существенно затрудняет выбор способа обработки водооборотной системы предприятия.

Для оценки глубины и типа коррозионных поражений и оценки эффективности ингибиторов коррозии существуют различные лабораторные методы. Наибольшее распространение получил весовой метод оценки скорости коррозии. Электрохимические методы исследования позволяют достаточно быстро оценить параметры процесса коррозии и ингибирующую способность различных реагентов.

Цель настоящей работы – сравнительная оценка наиболее распространенных в настоящее время методов оценки процессов коррозии применительно к новым типам полимерных реагентов-ингибиторов коррозии.

Экспериментальная часть. В качестве ингибиторов коррозии использовали образцы реагентов на основе полифосфатов и фосфатов (ингибитор А) и на основе полиакрилатов (ингиби-

тор В). Реагенты были предоставлены производителем и использовались без предварительной обработки. Для изучения процессов коррозии применяли цилиндрические стержни, изготовленные из стали Ст 3 (ГОСТ 380–94). Химический состав образцов, полученный рентгенофлуоресцентным методом анализа, представлен в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Химический состав образцов стали Ст 3

Анализируемый элемент	Содержание, мас.%
Углерод (линия К)	2,16
Кремний (линия К)	0,24
Магнец (линия К)	0,51
Железо (линия К)	92,89

Поверхность каждого образца полировали на шлифовальном станке с абразивом марки 360 и 600 grid (в случае электрохимических испытаний – 1000 grid) до исчезновения видимых неровностей на поверхности и появления характерного блеска. Образцы обезжиривали моющим средством на основе соды, не содержащим красителей, консервантов и ароматизаторов, промывали в течение 5 мин под струей холодной водопроводной воды, протирали спиртом, ополаскивали дистиллированной водой и помещали в рабочую среду. В качестве рабочей среды использовали водный раствор хлоридов кальция, магния и гидрокарбоната натрия с общей жесткостью 13 ммоль/л. Растворы готовили на дистиллированной воде из реагентов квалификации «х.ч.». Электропроводность раствора (μ) 2,40 мСм·см, pH раствора 8,6. Состав рабочей среды соответствует основным параметрам (жесткость, щелочность, pH, электропроводность) воды типичного водооборотного цикла, эксплуатируемого при коэффициенте упаривания 3.

Исследование процесса коррозии весовым методом проводили в соответствии с ГОСТом 9.502–82. Подготовленные образцы взвешивали с точностью до 4-го знака, помещали на определенное время в коррозионную среду, затем анализировали следующим образом. С использованием микроскопа проводили оценку типа коррозии (сплошная/язвенная/питтинг), затем отложения с поверхности образца удаляли травильным раствором (50 мл HCl + 50 мл H₂O + 0,5 г уротропина), образец высушивали и взвешивали для определения потери массы. После взвешивания поверхность образца анализировали на микроскопе. Количественные характеристики коррозии – удельную потерю массы K_m (г/м²ч), линейную скорость коррозии ΔL (мм/год) и ингибирующую способность (z) рассчитывали по формулам:

$$K_m = \frac{m_0 - m_1}{S\tau}, \quad (1)$$

$$\Delta L = \frac{m_0 - m_1}{S\rho\tau} = 8,76 \frac{K_m}{\rho}, \quad (2)$$

$$z = \frac{K_{m0} - K'_m}{K_{m0}} 100\%, \quad (3)$$

где K'_m – удельная потеря массы образца в присутствии ингибиторов (г/м²ч); K_{m0} – удельная потеря массы образца в эксперименте без ингибиторов (г/м²ч); S – площадь поверхности образца (4,8 см²); ρ – плотность стали (7800 г/см³); τ – продолжительность эксперимента.

Исследование процесса коррозии электрохимическим методом проводили с помощью потенциостата/гальваностата ИРС-Pro, оснащенного трехэлектродной измерительной ячейкой. В качестве рабочего электрода использовали подготовленные образцы стали Ст 3, электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, вспомогательный – платиновый. Электрохимические исследования проводили методами оценки поляризационных кривых [3] и измерения поляризационного сопротивления [4]. Снятие поляризационных кривых проводили в статических условиях, а также с помощью специальной установки, обеспечивающей вращение электрода в рабочем растворе с линейной скоростью движения поверхности относительно среды 1,5–2 м/с.

При снятии поляризационных кривых перед проведением измерений электрод выдерживали в растворе в течение 30 мин для стабилизации стационарного потенциала, затем снимали катод-

ную поляризационную кривую и отключали поляризацию. После установления потенциала до начального стандартного значения с точностью до 5 мВ проводили снятие анодной поляризационной кривой. Скорость развертки составляла 0,02 мВ/с.

Анализ поляризационных кривых проводили с помощью специализированного программного обеспечения IPC 2000. Значения плотности тока коррозии находили экстраполяцией линейных участков катодной и анодной кривой. С учетом отклонения от линейности определяли минимальные и максимальные значения и рассчитывали погрешность.

Для измерения поляризационного сопротивления рабочий электрод выдерживали в растворе в течение 30 мин для стабилизации стационарного потенциала, затем проводили поляризацию электрода в пределах ± 5 мВ относительно стационарного потенциала; по тангенсу угла наклона касательной, проведенной к кривой при нулевом значении тока, определяли значение поляризационного сопротивления ($\text{Ом} \cdot \text{см}^2$). Полученные значения поляризационного сопротивления использовали для расчета тока коррозии (4) и линейной скорости коррозии (5).

$$i = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a + b_k)} \times \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p}, \quad (4)$$

$$\Delta L = K \frac{i_{\text{кор}}}{\rho} M_{\text{экв}}, \quad (5)$$

где i – плотность тока коррозии; b_a и b_k – коэффициенты в уравнении Тафеля; K – константа, зависящая от единиц измерения; R_p – поляризационное сопротивление; $M_{\text{экв}}$ – молярная масса эквивалента сплава.

Ингибирующую способность (z) рассчитывали по формуле:

$$z = \frac{\Delta L_0 - \Delta L}{\Delta L_0} 100\%, \quad (6)$$

где ΔL и ΔL_0 – линейная скорость коррозии в системе с ингибитором и без соответственно.

Результаты и их обсуждение. Анализ образцов, находившихся в коррозионной среде в течение 7 дней, показал, что в присутствии ингибитора скорость коррозии существенно уменьшается, причем тем больше, чем выше концентрация ингибитора (табл. 2). Как следует из табл. 2, в присутствии ингибиторов скорость коррозии по сравнению с контрольным опытом замедляется от 2,5 до 11 раз в зависимости от типа ингибитора и концентрации реагента в растворе. Эффективность ингибитора А при одинаковых условиях эксперимента выше, чем ингибитора В, что может быть связано с различиями в составе и механизме действия этих соединений. Регламентируемая в нормативных документах скорость коррозии (не более 0,1 мм/год) достигается при концентрациях ингибитора 20–50 мг/л.

Т а б л и ц а 2. Количественные характеристики процесса коррозии образцов (удельная потеря массы K_m , линейная скорость коррозии ΔL) через 7 сут в зависимости от природы и концентрации ингибитора

Ингибитор	Концентрация ингибитора, мг/л	$\Delta m \cdot 10^4$, г	K_m , г/м ² ч	ΔL , мм/год
Без ингибитора	–	76,67 \pm 4,91	0,0951	0,107
Ингибитор А	20	63,50 \pm 10,82	0,0787	0,0884
	50	46,25 \pm 4,57	0,0574	0,0645
	100	42,50 \pm 17,92	0,0527	0,0592
	200	23,00 \pm 4,68	0,0285	0,0320
	300	16,75 \pm 4,38	0,0208	0,0234
	500	6,67 \pm 1,06	0,0083	0,0093
Ингибитор В	20	68,50 \pm 4,94	0,0849	0,0953
	50	71,00 \pm 8,71	0,0880	0,0988
	100	65,50 \pm 12,62	0,0812	0,0912
	200	60,58 \pm 6,30	0,0751	0,0843
	300	44,00 \pm 2,25	0,0546	0,0613
	500	30,00 \pm 4,86	0,0372	0,0418

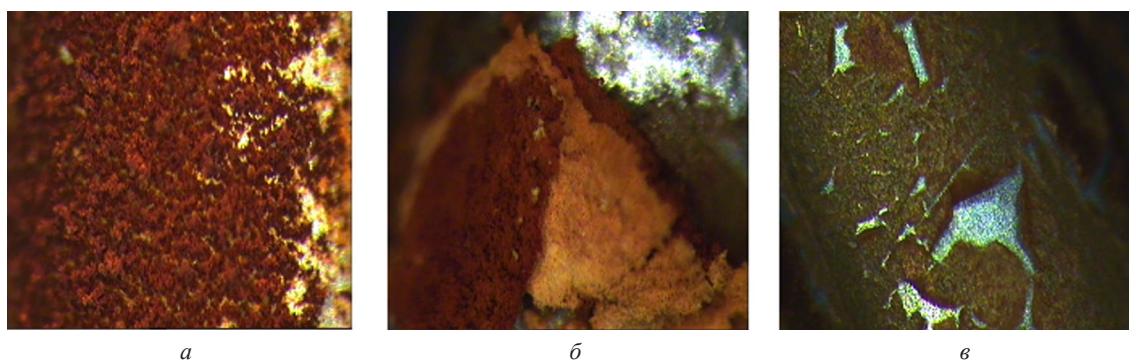


Рис. 1. Фотографии образцов без обработки (а), обработанных ингибиторами А (б) и В (в), после завершения коррозионных испытаний (количество ингибиторов 200 мг/л, продолжительность испытаний 7 сут)

Как следует из рис. 1, в варианте без обработки ингибитором отложения имеют структуру дисперсного осадка, в случае обработанных ингибиторами образцов – структуру плотной сплошной (ингибитор А) или чешуйчатой (ингибитор В) пленки, легко отделяющейся от поверхности металла. Под такой пленкой поверхность металла остается не поврежденной коррозией, тогда как при удалении отложений в контрольном варианте (без ингибитора) на поверхности металла проявляются неровности. Площадь поверхности образца, подвергшейся коррозионному поражению, уменьшается с 60 до 5 % при содержании ингибитора от 50 до 500 мг/л соответственно.

Отличие в структуре коррозионных отложений обусловлено различным механизмом действия исследуемых ингибиторов. Полифосфаты и органические фосфаты известны как эффективные ингибиторы накипеобразования. Ингибирующее действие данных соединений обусловлено адсорбцией молекул на гранях растущих кристаллов карбонатов и в связи с этим влиянием на фазовый состав карбонатов [5–7]. В исследуемых нами системах возможна совместная кристаллизация оксидов железа с карбонатами кальция и магния и образование мелких частиц и плотных пленок. В случае использования фосфатов определяющее значение имеет количество ингибитора: при повышении дозы ингибитора А в 25 раз количественные характеристики процесса коррозии (удельная потеря массы образцов, линейная скорость коррозии) уменьшаются в 9,5 раза (табл. 2).

Входящие в состав ингибитора В молекулы поликарбоновых кислот более крупные по сравнению с фосфатами формируют адсорбционный слой на поверхности металла медленнее, что обуславливает меньшую зависимость количественных характеристик процесса коррозии от концентрации: по данным табл. 2 при увеличении количества ингибитора в 25 раз показатели коррозии уменьшаются в 2,3 раза. Длительное формирование защитного слоя приводит к большей потере массы образца (K_m) в присутствии ингибитора В по сравнению с ингибитором А, поскольку коррозионная среда в начальный период испытаний оказывает активное воздействие на мало защищенный ингибитором металл.

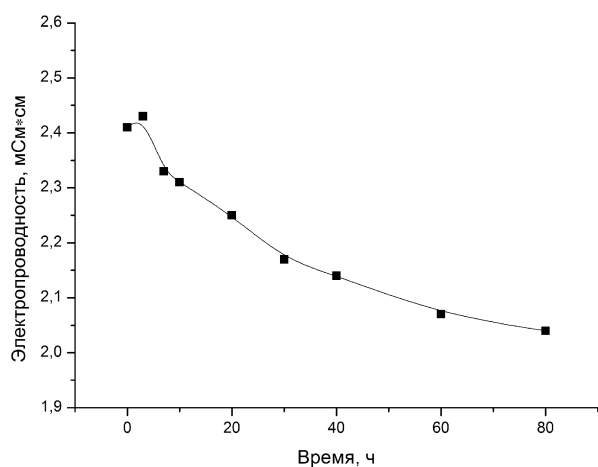


Рис. 2. Электропроводность раствора без добавок ингибиторов

Как видно из рис. 2, электропроводность раствора без ингибиторов снижается с 2,4 до 2,07 мСм·см в течение 80 ч. Снижение электропроводности раствора обусловлено образованием отложений карбонатов кальция и магния на поверхности образцов.

В присутствии ингибиторов процесс образования нерастворимых карбонатов сопровождается уменьшением электропроводности растворов солей со временем. Как видно из рис. 2, электропроводность раствора без ингибиторов снижается с 2,4 до 2,07 мСм·см в течение 80 ч. Снижение электропроводности раствора обусловлено образованием отложений карбонатов кальция и магния на поверхности образцов.

В присутствии ингибиторов процесс образования нерастворимых карбонатов замедляется, что приводит к изменению характера зависимости электропроводности от времени.

Введение ингибиторов в количестве, превышающем 50 мг/л, приводит к сохранению уровня значений электропроводности через 80 ч, близком к начальному – 2,25 и 2,36 мСм·см для ингибиторов А и В соответственно (рис. 3).

Снижение электропроводности раствора при высоких концентрациях ингибитора В (рис. 3) может быть связано с уменьшением коррозии и количества железа, а также с возможным комплексообразованием части ионов кальция и магния в растворе с поликислотами [2]. Такие предположения подтверждаются результатами измерений концентраций кальция и магния методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Из рис. 4 видно, что с увеличением концентрации ингибитора равновесный ток коррозии, следовательно, и скорость коррозии снижаются. Зависимость интенсивности коррозии от количества ингибитора в области относительно высоких концентраций (100–200 мг/л) менее выражена, что особенно заметно при анализе данных, полученных на основе поляризационных кривых. В этом случае скорость коррозии в несколько раз выше полученных весовым методом (табл. 3). Это может быть связано с тем, что в весовом методе используют среднее (по времени эксперимента) значение скорости коррозии, хотя обычно процесс коррозии замедляется из-за снижения скорости диффузии или уменьшения концентрации окислителя в системе. В электрохимических методах результат в большей степени зависит от других факторов, таких как скорость изменения потенциала, сопротивление раствора, время образования защитной пленки и др.

В табл. 4 представлены данные, характеризующие защитную способность ингибиторов (η), рассчитанные на основании результатов весового и электрохимических методов исследования. Из табл. 4 видно, что любой из методов позволяет провести сравнительную оценку эффективности ингибиторов. Отличие данных, полученных методом измерения поляризационного сопротивления и анализа поляризационных кривых, можно объяснить следующим образом. В первом случае на результаты влияет степень обработки поверхности, скорость сканирования потенциала, а также субъективность определения линейного участка.

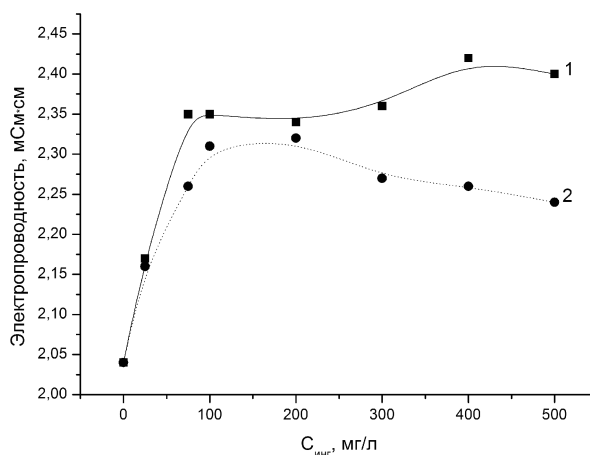


Рис. 3. Электропроводность растворов в присутствии ингибиторов А (1) и В (2) через 80 ч

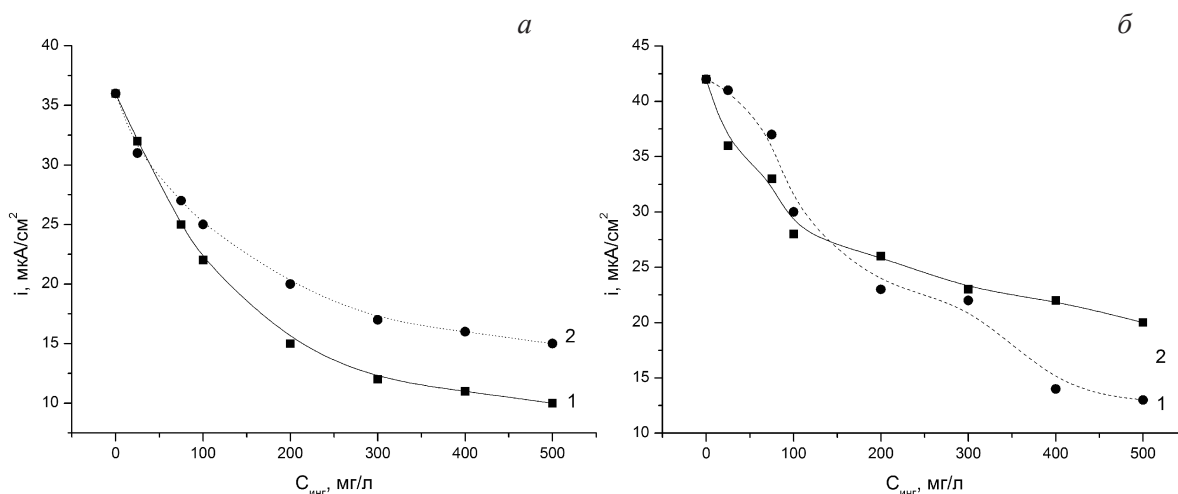


Рис.4. Плотность тока коррозии образцов в присутствии ингибитора А (1) и В (2), рассчитанная на основании анализа поляризационных кривых (а) и данных поляризационного сопротивления (б)

Т а б л и ц а 3. Результаты определения скорости коррозии электрохимическими методами

Ингибитор	Концентрация ингибитора, мг/л	Скорость коррозии, мм/год		
		метод анализа поляризационных кривых в условиях		метод измерения поляризационного сопротивления
		статистические	динамические	
Без ингибиторов	–	0,421	0,11	0,491
Ингибитор А	20	0,363	0,097	0,433
	50	0,316	0,08	0,386
	100	0,246	0,069	0,328
	200	0,176	0,048	0,269
	300	0,129	0,034	0,234
	500	0,129	0,038	0,164
Ингибитор В	20	0,386	0,101	0,468
	50	0,339	0,085	0,433
	100	0,316	0,08	0,339
	200	0,234	0,06	0,281
	300	0,199	0,05	0,257
	500	0,176	0,047	0,199

Т а б л и ц а 4. Эффективность защитного действия ингибиторов

Концентрация ингибитора, мг/л	Эффективность защитного действия ингибиторов (%), определенная методами			
	анализ поляризационных кривых в условиях		измерение поляризационного сопротивления	весовой метод
	статические	динамические		
<i>Ингибитор А</i>				
50	35,6	32,4	27,6	41,5
100	41,7	37,1	30,8	44,6
300	69,4	65,4	43,7	78,1
500	69,2	69,5	61,7	91,3
<i>Ингибитор В</i>				
50	27,5	25,4	26,1	12,3
100	30,6	27,4	27,4	14,6
300	51,7	54,6	49,3	42,6
500	55,3	58,0	68,4	60,9

Во втором варианте к перечисленным факторам добавляется некомпенсированное сопротивление рабочей среды, изменяющийся со временем потенциал коррозии, нелинейность зависимости $E=f(I)$ вблизи потенциала коррозии, а также неопределенность коэффициентов. Полученные в лабораторных условиях данные были сопоставлены с результатами производственных испытаний тех же ингибиторов. Краткое описание условий испытаний и их результатов приведено в табл. 5.

Т а б л и ц а 5. Результаты производственных испытаний ингибиторов

Вид и концентрация ингибитора	Параметры системы			Продолжительность теста, сут	Скорость коррозии, мм/год
	рН	ц, мСм·см	Жесткость, ммоль/л		
Ингибитор А (60 мг/л)	8,7–9,0	550–800	5,6–8,4	30	0,07
Ингибитор В (55 мг/л)	8,8–9,0	530–785	5,5–8,2	30	0,09

Из табл. 5 следует, что метод вращающегося электрода наиболее объективно моделирует процессы, происходящие на границе раздела фаз, так как данные при использовании этого метода соответствуют данным, полученным в условиях производственных испытаний.

Закключение. Сведения, содержащиеся в статье, указывают на возможности и ограничения использования весового и электрохимических методов исследования для оценки и сравнения эффективности ингибиторов коррозии, применяемых в системах оборотного водоснабжения.

На примере ингибиторов двух классов – полифосфатов и полиакрилатов – показано, что как весовой, так и электрохимические методы отражают влияние добавок на интенсивность коррозии, при этом абсолютные значения скорости коррозии, рассчитанные различными методами, отличаются. Использование метода вращающегося электрода позволяет существенно повысить точность электрохимических измерений. Результаты определения скорости коррозии электрохимическим методом в динамических условиях хорошо согласуются с результатами производственных испытаний. Полученные данные позволяют рекомендовать электрохимический метод вращающегося электрода для оценки и сравнения эффективности ингибиторов коррозии, используемых в системах оборотного водоснабжения.

Литература

1. Frank N. Kemmer, Nalco Water Handbook 2ND Edition. McGraw-Hill Book Company, 1988.
2. Drew Principles of industrial water treatment, 11th Edition. 1994, Drew Industrial Division, Ashland Chemical Co., P. 392.
3. Flitt H. J., Schweinsberg D. P. // Corrosion Science. 2005. Vol. 47. P. 2125–2156.
4. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем. Электрохимические методы определения защитной способности. ГОСТ 9.514–99. – Изд.окт.1999, введ. 1.01.2002 – Минск: Изд-во стандартов, 2001.
5. Szcze A., Chibowski E., Hołysz L. // Colloids and Surfaces. 2007. N297. P. 14–18.
6. Jimenez-Lopez C., Rodriguez-Navarro A., Dominguez-Vera J., Garcia-Ruiz J. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2003. Vol. 67. N9. P. 1667–1676.
7. Wada N., Kanamura K., Umegaki T. // J. of Colloid and Interface Science. 2001. N233. P. 65–72.

D. V. CHEREDNICHENKO, P. D. VOROBIOV, N. P. KRUT'KO, A. V. REGINO, E. V. VOROBIOVA

METHODS FOR EFFICIENCY EVALUATION OF CORROSION INHIBITORS FOR WATER RECYCLING SYSTEMS

Summary

It has been shown that both gravimetric method and electrochemical methods can be used to evaluate the effect of additives on the rate of corrosion. The results of determining the corrosion rate by the electrochemical method under dynamic conditions are in good agreement with the results of field tests.