

Література

1. Ефименко Г.Г. Металлургия чугуна [Текст]: учеб.пособие / Г.Г.Ефименко, А.А.Гиммельфарб, В.Е.Левченко; под общ. ред. Г.Г.Ефименко – К.: Вища школа, 1988. – 351 с.
2. Дидевич А.В. Совершенствование шлакового режима в доменном цехе МК «Азовсталь» [Текст] / А.В.Дидевич, Ю.М.Тютюнник, Н.И.Храпко // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2008. - № 4. – С.5-9.
3. Логинов В.Н. Влияние расхода кокса, температуры и основности шлака на распределение серы [Текст] - Металлургия и коксохимия: сб.науч.тр. / Выпуск 24. - К.: Техніка, 1971. - С. 50-52.
4. Крутас Н.В. Стабилизация шлакового режима доменной плавки в условиях ОАО «Запорожсталь» [Текст] / Н.В.Крутас, А.В. Казьмин, М.Е. Шарапов, В.В. Мандра // Сталь. – 2008. – № 10. – С. 14-18.
5. Воденников С.А. Дослідження знесірчувальної здатності шлаку доменної печі № 5 ВАТ «Запоріжсталь» [Текст] / Воденников С.А., Гаврилко С.О., Морозова І.А. [та ін.] // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2010. — № 4/1. – С.57-62

Досліджено процеси корозії сталі у водному середовищі. Визначено значення ступеню захисту від корозії в залежності від концентрації інгібіторів при різних умовах аерації. Проведено порівняння ефективності розроблених фосфатних інгібіторів

Ключові слова: інгібітор, корозія, ступінь захисту від корозії

Исследованы процессы коррозии стали в водной среде. Определены значения степени защиты от коррозии в зависимости от концентрации ингибиторов при разных условиях аэрации. Проведено сравнение эффективности разработанных фосфатных ингибиторов

Ключевые слова: ингибитор, коррозия, степень защиты от коррозии

The processes of steel corrosion in the aquatic environment were studied. The values of the level of protection from corrosion depending on the concentration of inhibitor at different conditions of aeration were established. A comparison of the efficiency of the developed phosphate inhibitors was carried out

Keywords: inhibitor, corrosion, protection from corrosion

УДК 547.118: 547.438: 627.257

ПОРІВНЯННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ФОСФАТНИХ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ СТАЛІ У ВОДОПРОВІДНІЙ ВОДІ

А.Т. Тамазашвілі

Аспірант*

Контактний тел.: 097-951-10-87

E-mail: tamazashvili@gmail.com

Ю.І. Мазна

Студентка*

Контактний тел.: 063-723-48-01

E-mail: yulya_maznaya@mail.ru

Л.В. Сіренко

Кандидат технічних наук

*Кафедра екології та технології рослинних полімерів

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут»

пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

Контактний тел.: 066-705-60-26

E-mail: l_sirenko@mail.ru

Вступ

Метали та сплави на їх основі є основними конструкційними матеріалами для машинобудування, транспорту, будівельної, хімічної, енергетичної та інших галузей народного господарства. З них виготовляють найвідповідальніші деталі та механізми. Але виробли з металів під дією різних фізико-хімічних і

біологічних факторів руйнуються або втрачають свої споживчі властивості. Таке руйнування металів під впливом зовнішнього середовища отримало назву корозії металів.

В промислово-розвинутих країнах збиток від корозії металів перевищує 5% національного продукту. Тому створення і використання інгібіторів корозії варто розглядати як актуальну задачу.

Важливим є питання захисту металів від корозії у воді та водних розчинах, оскільки в промисловості, комунально-побутовому господарстві та природних умовах найбільш розповсюдженим випадком є руйнування обладнання і конструкцій саме у водному середовищі.

Успішний захист металевих водопровідних труб від корозії є однією з важливих задач. Корозія металевих труб, особливо, сталевих, веде до величезної даремної витрати металу, скорочує термін служби водопровідних ліній, є причиною аварій, збільшує шорсткість внутрішньої поверхні стінок труб і, отже, втрати напору в них, що пов'язане з додатковими витратами на подачу води. Таким чином, корозія труб викликає збільшення як будівельних, так і експлуатаційних витрат в системах водопостачання [1].

Не останню роль відіграє збереження якості і зменшення об'ємів споживання води. Наприклад, у водоциркуляційних системах охолодження використовується до 80 % води від загального об'єму водоспоживання промисловості та енергетики. При застосуванні стабілізуючих і протикорозійних добавок можливим стає перехід від відкритих до замкнених систем охолодження, що забезпечує різке зниження антропогенного впливу на природні водойми за рахунок різкого зменшення об'єму стічних вод та скорочення забору природної води.

Тому метою даної роботи було створення нових інгібіторів корозії сталі і вивчення їх ефективності у водному середовищі при різних концентраціях та різних умовах аерації води.

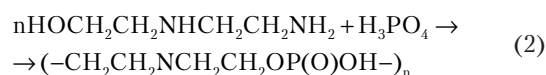
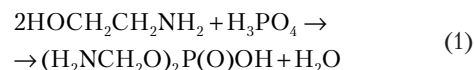
Виконання досліджень, аналіз отриманих результатів

Інгібування поверхні металу на катодних і анодних ділянках передбачає існування певної різниці потенціалів між ними і, отже, протікання електричного струму. Цей струм, званий корозійним, еквівалентний кількості металу, що прокородував. У процесі корозії потенціали катодних і анодних ділянок не залишаються постійними, спостерігається поляризація, наслідком якої є зближення потенціалів катода і анода і зменшення корозійного струму. Дослідження антикорозійних властивостей інгібіторів полягає в експериментальному вивченні поляризаційного опору сталевих електродів у водопровідній воді в присутності різних інгібіторів [2].

Вимірювання корозійної агресивності проводили в нерухомому середовищі (I) та при перемішуванні магнітною мішалкою (II) при вільному контакті рідини з атмосферним повітрям. Визначення швидкості корозії та ефективності інгібіторів проводили методом поляризаційного опору з використанням індикатора поляризаційного опору Р 5126 та двохелектродного датчика (із електродами із сталі 20) від корозійно-індикаторної установки УК-2 [3,4].

На сьогодні основні об'єми води в промисловості використовуються в оборотних системах водоспоживання. Тому на першому етапі важливо створити інгібітори корозії, які б працювали саме в динамічних умовах (в умовах аерації води).

Такими інгібіторами є фосфатні інгібітори. В даній роботі були синтезовані інгібітори корозії сталі: диетиламінфосфат-кислий (ДЕАФ-К) (1) та полідиетилфосфат-кислий (ПДЕАФ-К) (2). Ці речовини одержують взаємодією фосфорної кислоти і моноетаноламіну та диетаноламіну відповідно, які є доступними і недорогими. Отримані сполуки значно дешевші за традиційні інгібітори корозії, які працюють при наявності розчиненого у воді кисню.



В подальшому ефективність синтезованих інгібіторів було перевірено на водопровідній воді в різних умовах аерації. Результати досліджень приведено в табл. 1.

Як видно із табл. 1, поляризаційний опір і швидкість корозії сталі 20 залежать від складу води і режиму перемішування. В усіх випадках в нерухомих середовищах (I) спостерігаються вищі значення поляризаційного опору, в порівнянні з розчинами, що перемішуються (II). Так, середнє значення поляризаційного опору в нерухомому середовищі становить 770 Ом, а в середовищі, що перемішується, даний показник зменшується до 130 Ом. Відповідно, швидкість корозії підвищується при переході від нерухомого середовища до середовища, що перемішується. Це зумовлюється меншим доступом розчиненого кисню до поверхні електродів в статичних умовах.

Використання інгібітора ДЕАФ-К в статичних умовах не забезпечує захист від корозії, коефіцієнт зниження швидкості корозії (j), який розраховували як відношення $R_{p\text{ ср}}$ інгібованого розчину до $R_{p\text{ ср}}$ водопровідної води, був менше одиниці. Проте в динамічних умовах найвищий ступінь захисту від корозії (Z) досяг 77,3 % при концентрації ДЕАФК 10 мг/дм³. При менших концентраціях інгібітор працює неефективно.

Таблиця 1

Ефективність інгібіторів корозії сталі у київській водопровідній воді

Інгібітор	Доза, мг/дм ³	$R_{p\text{ ср}}$, Ом		j		Z, %	
		I	II	I	II	I	II
—	—	770	130,7	—	—	—	—
ДЕАФ-К	2	720	201	0,94	1,54	—	35
	5	604	172	0,78	1,32	—	24,2
	10	645	573	0,84	4,4	—	77,3
ПДЕАФ-К	2	857,5	711	1,11	5,44	9,9	81,6
	5	965,5	462,4	1,25	3,54	20	71,75
	10	653	690,3	0,85	5,28	—	81,06

Інгібітор ПДЕАФ-К в нерухомому середовищі має невисоку ефективність. Коефіцієнт зниження швидкості корозії складає 1,11-1,25 ($Z=9,9\pm 20\%$) при концентраціях 2 та 5 мг/л. Проте за умов перемішування води ступінь захисту від корозії $Z = 81,6\%$ досягається при мінімальній концентрації інгібітору – 2 мг/дм³. Дані результати пояснюються тим, що в нерухомому середовищі концентрація кисню зменшується і стабілізаційна плівка не утворюється.

Відомо, що іони цинку є ефективними протикорозійними добавками. Шар цинку запобігає корозії заліза, бо цинк, хоча й більш активний метал, ніж залізо, вкритий оксидною плівкою. Катодом (позитивним полюсом) є залізо, анодом (негативним полюсом) – цинк. Електрони переходять від цинку до заліза, де зв'язуються молекулами кисню (киснева деполяризація), цинк розчиняється, а залізо залишається захищеним доти, доки не зруйнується весь шар цинку, що потребує досить багато часу [5].

При використанні даних інгібіторів в суміші із сульфатом цинку вдалось досягти певного підвищення ефективності захисту від корозії (табл.2). В разі застосування ДЕАФ-К ступінь захисту від корозії підвищився як в нерухомих розчинах, так і при перемішуванні.

При сумісному використанні ДЕАФ-К з солями цинку найвищий ступінь захисту від корозії як в неаерованому середовищі, так і в аерованому спостерігався при дозі 2 мг/дм³ інгібітору та 5 мг/дм³ Zn²⁺ і складав 63 % та 97,98 % відповідно.

В той же час ПДЕАФ-К при використанні в статичних умовах при дозі 2 мг/дм³ та 2 мг/дм³ цинку не захищає сталь від корозії. Проте, при збільшенні концентрації цинку до 5 мг/дм³ його ефективність суттєво зростає.

тивним. Причому, щоб досягти найвищого ступеня захисту від корозії ($Z = 98,35\%$) достатньо мінімальної концентрації інгібітору – 2 мг/ дм³, при концентраціях сульфату цинку - 5 мг/ дм³. В цих умовах пасиваційна плівка утворюється швидко.

По результатам замірів поляризаційного опору в умовах перемішування, на основі даних незалежних вибірок, було проведено порівняння ефективності застосування чистих інгібіторів та їх суміші з сульфатом цинку при різних його концентраціях. Для того, щоб порівняти ефективність використання інгібіторів, треба перевірити нульову гіпотезу про те, що середні вибірки X (інгібітор ДЕАФ-К) та вибірки Y (інгібітор ПДЕАФ-К) не відрізняються на заданому рівні значущості α . Тобто приймається нульова гіпотеза $H_0: \bar{X} = \bar{Y}$

при конкуруючій гіпотезі $H_1: \bar{X} \neq \bar{Y}$. Для перевірки гі-

потези про рівність середніх значень двох вибірок вибирається статистичний критерій, що дорівнює різниці цих середніх. За малих обсягів вибірок, випадкова величина статистичного критерію має розподіл Стьюдента. Критерій дозволяє співставити середні двох вибірок та виявити значущість відмінностей між ними. Для цього за даними вибірок розраховується емпіричне значення критерію t_{emp} , за таблицею критичних точок розподілу Стьюдента, при заданих рівні значущості α та числу степенів свободи, визначається критична точка $t_{кр}$ двосторонньої області. Якщо $|t_{emp}| < t_{кр}$, то нульова гіпотеза H_0 приймається, якщо $|t_{emp}| > t_{кр}$, то гіпотеза H_0 відкидається [6].

Для розрахунку емпіричного значення статистичного критерію за даними вибірок поляризаційного опору послідовно обчислювались:

Таблиця 2 1) вибіркові середні:

$$\bar{X} = \frac{1}{n_1} \sum_{i=1}^n x_i; \bar{Y} = \frac{1}{n_2} \sum_{i=1}^n y_i;$$

де $n_1 = n_2 = n$ – об'єм вибірок.

2) стандартна помилка різниці вибірових середніх:

$$\sigma_{x-y} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{X})^2 + \sum (y_i - \bar{Y})^2}{(n-1) \cdot n}}$$

3) емпіричне значення критерія Стьюдента:

$$t_{emp} = \frac{\bar{X} - \bar{Y}}{\sigma_{x-y}}$$

При заданому рівні значущості $\alpha=0,05$ та числу степенів свободи $n - 1=14$ за таблицею критичних точок t -критерія визначалась критична точка двосторонньої

Ефективність інгібіторів корозії сталі у київській водопровідній воді при наявності солей цинку

Інгібітор	Доза, мг/дм ³	Rp _{ср} , Ом		j		Z, %	
		I	II	I	II	I	II
ДЕАФ-К; Zn ²⁺	2; 2	808,9	1905	1,05	14,6	4,8	93,15
	5; 2	1006	5009,7	1,3	38,3	23	97,4
	10; 2	680,9	5195,2	0,88	39,7	-	97,5
	2; 5	2076	6475	2,7	49,54	63	97,98
	5; 5	1400	3044	1,82	23,3	45	95,7
	10; 5	1403	4777	1,82	36,55	45	97,3
ПДЕАФ-К; Zn ²⁺	2; 2	582	1737,5	0,76	13,3	-	92,5
	5; 2	515	1680	0,67	12,85	-	92,2
	10; 2	680,6	1984	0,88	15,2	-	93,4
	2; 5	1454	7935	1,88	60,7	46,8	98,35
	5; 5	1809,7	3165	2,35	24,2	57,4	95,87
	10; 5	1799	6256	2,34	47,87	57,3	97,9

Що стосується аерованого середовища, то застосування ПДЕАФ-К у суміші з солями Zn²⁺ є дуже ефек-

області $t_{кр}=2,145$.

Результати розрахунків представлені в таблиці 3.

Таблиця 3

Результати розрахунків t-критерія для порівняння ефективності інгібіторів ДЕАФ-К і ПДЕАФ-К при різних концентраціях сульфату цинку

Розрахований параметр	Концентрація сульфату цинку, мг/дм ³		
	0	2	5
\bar{X}	258,33	4509	6162
\bar{Y}	523,467	2169	6844,667
σ_{x-y}	52,15	477,696	887,8
$t_{емп}$	5,083	4,899	0,77
$t_{кр}$	2,145	2,145	2,145

Таким чином, аналіз результатів розрахунків, що наведені в табл. 3, свідчить, що при використанні інгібіторів без сульфату цинку та при додаванні сульфату цинку з концентрацією 2 мг/дм³, ми отримали суттєві

відмінності між \bar{X} і \bar{Y} (емпіричне значення критерію перевищує за абсолютною величиною критичне $|t_{емп}| > t_{кр}$, нульова гіпотеза відкидається і приймається конкуруюча гіпотеза $H_1: \bar{X} \neq \bar{Y}$). Інгібітор ПДЕАФ-К без

додавання сульфату цинку має ефективніший ступінь захисту від корозії і навпаки, при додаванні сульфату цинку з концентрацією 2 мг/дм³, інгібітор ДЕАФ-К виявився більш ефективним.

За вибірками вимірів поляризаційного опору, при застосуванні даних інгібіторів з додаванням сульфату цинку з концентрацією 5 мг/дм³, $|t_{емп}| < t_{кр}$, а отже приймається нульова гіпотеза $H_0: \bar{X} = \bar{Y}$ і різниця між

ефективністю інгібіторів ДЕАФ-К і ПДЕАФ-К при заданому рівні значущості $\alpha = 0,05$ вважається не суттєвою.

Висновки

Таким чином, в результаті проведеної оцінки розроблених фосфатних інгібіторів корозії сталі було визначено ефективність розроблених інгібіторів в залежності від умов їх застосування.

Було встановлено, що використання даних інгібіторів в умовах аерації води є досить ефективним. Сумісне використання запропонованих інгібіторів з сульфатом цинку дозволило підвищити ступінь захисту від корозії для ДЕАФ-К до 97,98 %, а для ПДЕАФ-К до 98,35 %.

Визначено, що при використанні цих інгібіторів, більшу ефективність має ПДЕАФ-К. При додаванні до інгібіторів сульфату цинку з концентрацією 2 мг/дм³ краще використовувати інгібітор ДЕАФ-К. Якщо ж концентрація сульфату цинку складає 5 мг/дм³, то різниця між даними інгібіторами вважається не суттєвою.

Література

1. Абрамов, Н. Н. Водоснабжение / Н. Н. Абрамов – Стройиздат. – 1974. – 480 с.
2. Холиков, А.Ж. Защитные свойства ингибиторов на основе фосфорной кислоты в различных средах / А.Ж. Холиков, Х.И. Акбаров, Р.С. Тиллаев // Композиционные материалы. – Ташкент. – 2005. - № 4. – С.18-20.
3. Гомеля, Н. Д. Исследование процессов коррозии стали в воде / Н. Д. Гомеля, В. М. Радовенчик, Г. Л. Шутько // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1996. - №1. – С. 36-41.
4. Герасименко, Ю. С. Коррозионно-индикаторная установка УК-2 / Ю.С. Герасименко, Н.Ф. Кулешова, А.В. Борискин и др. // Водоснабжение и сан. техника. – 1988. -№11. – 23 с.
5. Ковалец, С. I. Метали та їх властивості / С. I. Ковалець – К., 1983. – 126 с.
6. Гмурман, В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика: Учеб. пособие для вузов / В.Е. Гмурман. – 9-е изд., стер. – М.: Высш. шк. – 2003. – 146 с.