УДК: 620-197.3

ИНГИБИРОВАНИЕ КОНТАКТНОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ В ПРЕСНОЙ ВОДЕ СМЕСЯМИ ОКИСЛИТЕЛЕЙ И АМИНОВ

[1]С.Ч. Вердиев, [1]Г.М. Тагирли, [1]Т.А. Агаларова, [1]А.С. Гусейнова, [1]С.М. Велиева, [2]С.З. Джафарова, [1]С.Р. Мамедова

[1]Институт Катализа и Неорганической химии имени акад. М.Нагиева Национальной АН Азербайджана
AZ-1143, г. Баку, пр. Г.Джавида, 11; e-mail: itpcht@lan.ab.az
[2]Азербайджанский Государственный Экономический Университет
AZ-1000, г. Баку, пр. Истиглалият, 6

Поступила в редакцию 10.03.2019

Электрохимическим и гравиметрическим методами исследованы влияние смесевых ингибиторов, содержащих неорганические окислители и моноэтаноламин (МЭА) на контактную коррозию стали Ст.3, находящейся в паре с медью и латунью. Установлено, что при введении их в пресную воду, используемую в охладительных системах, ток коррозии снижается примерно на порядок.
Ключевые слова: *макропара, контактная коррозия, Ст.3, медь, латунь, ингибиторы коррозии, электродвижущая сила (э.д.с.)*
DOI: 10.32737/2221-8688-2019-3-465-469

Введение

При изготовлении и монтаже оборудования систем оборотного водоснабжения, как и любой современной конструкции, обычно используются различные металлы и сплавы. В частности, с целью повышения эффективности теплообмена в теплообменниках и конденсаторах, часто применяются трубы из меди и ее сплавов [1-4]. Медные сплавы составляют также значительную долю материалов, используемых при производстве насосов, запорной арматуры и другого вспомогательного оборудования. В отдельных случаях имеет место использование и алюминиевых сплавов. В подобных условиях возможно возникновение контактной коррозии, которая неизбежно приводит к преждевременному выходу из строя оборудования, используемых в охлаждающих системах.

Анализ литературы показывает, что в последние годы в периодической печати эта проблема редко обсуждалась [5], а имеющиеся данные, в основном относятся к проблемам атмосферной коррозии [6]. Это обстоятельство вызывает потребность в рассмотрении влияния эффективных ингибиторов коррозии сталей, в том числе смесевых, на основе неорганических окислителей и аминов [7-11], которые уже использовались в охладительных системах, на коррозию меди и латуни, а также этих материалов в условиях их контакта со сталью.

Методика эксперимента

Скорость коррозии и защитное действие смесей неорганических соединений и аминов определяли весовым методом на цилиндрических образцах (S =5 и 10см^2) из стали марки Ст-3, медь-М3, латунь-Л68.

Образцы перед опытом тщательно шлифовались, обезжиривались ацетоном и после выдержки в эксикаторе с хлористым кальцием взвешивались на аналитических весах, с точностью до ± 0.0002.

Исследования проводили в в стеклянной ячейке, приспособленной для электрохимических измерений, проводимых в условиях работы коррозионных макропар. Коррозию образцов исследовали в пресной озерной воде с pH 8.2 следующего состава (в мг/л): 38.2 (Na^++K^+); 41.4 Ca^{2+}; 20.8 Mg^{2+}; 30.0 Cl^- ; 111.5 $S0_4^{2-}$; 134 $HC0_3^-$; 375.9 сухой остаток; при перемешивании раствора с постоянной скоростью (0.9±0.1м/с) в течении 10 сут. (с перерывами на ночь), и температуре t = 20°C.

Соотношение площадей поверхности стали к цветным металлам составляло 2:1. Потенциалы металлов измеряли по отношению к хлорид-серебряному электроду сравнения, используя универсальный вольтметр В7-21. В начале эксперимента эту величину и ток коррозионной пары регистрировали с промежутком времени 1 час, а в дальнейшем - через сутки. Измерение силы тока осуществляли с помощью миллиамперметра М-2020.

Результаты и их обсуждение

Как видно из данных, приведенных в табл.1, скорость коррозии Ст 3 в пресной воде составляет 0.54 г/м^2·час. Коррозионные потери цветных металлов незначительны, и эти металлы применительно к оборотным системам водоснабжения могут быть классифицированы как весьма стойкие даже в отсутствии замедлителей коррозии.

Введение смесевых ингибиторов в пресную воду приводит к замедлению коррозии как черных, так и цветных металлов. Из изученных смесей наиболее сильно снижает коррозию стали композиция молибдата с моноэтаноламином, хотя это достигается относительно высокой её концентрацией (0.5 г/л). В присутствии этой композиции, наряду с торможением композиции стали, отсутствует защитное действие коррозии меди.

Табл.1. Влияние смесевых ингибиторов на коррозию металлов в перемешиваемой пресной воде при t = 20°C. Продолжительность испытаний - 10 сут.

	Состав и концентрация Ингибитора (С, мг/л)	Скорость коррозии (К, г/м^2·час)		
		Сталь-3	Латунь Л 68	Медь М3
1	Без ингибитора	0.540	0.003	0.003
2	5 K_2CrO_4+ 95 МЭА	0.190	<1.66-10^{-3}	<1.66-$^{10-3}$
3	10 K_2CrO_4+ 90 МЭА	0.040	<1.66-$^{10-3}$	<1.66-10^{-3}
4	100 $NaN0_2$+100 МЭА	0.040	0.002	<1.66-10^{-3}
5	100 Na_2MoO_4 + 400 МЭА	0.016	0.002	0.003

Несмотря на относительно низкую скорость коррозии, это явление представляет опасность из-за восстановления накапливающихся в системе катионов меди и осаждения меди на поверхности стали. Даже микроостровки металлической меди способны стимулировать локальную коррозию названных выше конструкционных материалов. Смесь нитрита с МЭА несколько уступает в степени защиты стали молибдатно-аминной композиции, но это можно отнести и к тому, что ее концентрация в 2.5 раза ниже. Универсальным по отношению к рассмотренным металлам является композиция хромата калия (10 мг/л) с моноэтаноламином (90 мг/л).

При изготовлении и монтаже оборудования оборотных систем водоснабжения

с использованием различных металлов, как правило, применяются меры по устранению контактов между разнородными материалами с использованием различных изолирующих материалов. Однако в эксплуатационных условиях не всегда можно полностью исключить возможность нарушения изоляции и опасность возникновения коррозионных макрогальванических пар. Их интенсивное функционирование при наличии потока охлаждающей воды может способствовать резкому усилению коррозионного разрушения оборудования и его преждевременному выходу из строя.

В связи с этим представлял интерес изучить влияние смесевых ингибиторов, которые нередко обладают взаимным усилением защитного действия их компонентов [7, 8], на работу коррозионных макропар типа сталь-медь и сталь-латунь.

Как видно из коррозионных диаграмм (Рис.1.), снятых для макропары сталь-медь в пресной воде, отсутствие ингибирующих добавок способствует возникновению достаточно эффективно работающей коррозионной макропары с э.д.с. около 0.5 В. Коррозионный ток, генерируемый парой сталь-медь, стабилизируясь во времени, достигает *I*= 0. 44 мА. Аналогичная картина наблюдается и в случае пары сталь-латунь (рис.2.), хотя в этом случае коррозионный ток этой пары несколько меньше (*I*= 0.3 мА).

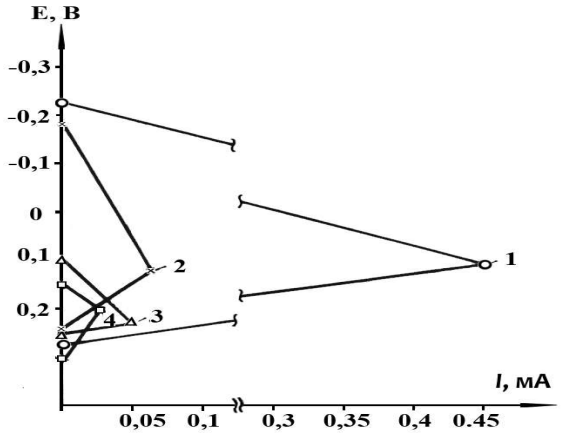

Рис.1. Влияние смесевых ингибиторов на величину коррозионного тока макропары сталь-медь в пресной воде без (1) и с добавками ингибиторов (в мг/л):
2 - 1 0 K_2CrO_4 + 90 МЭА; 3 - 100 Na_2MoO_4 + 400 МЭА; 4-100 $NaNO_2$ + 100 МЭА

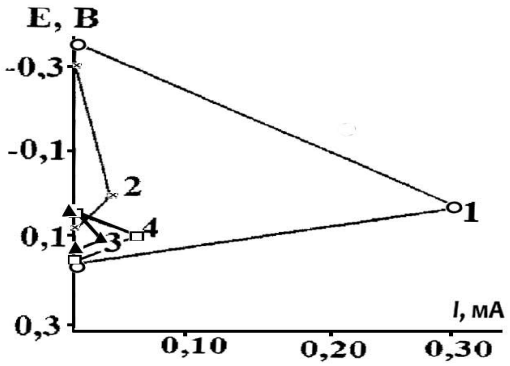

Рис. 2. Влияние смесевых ингибиторов на величину коррозионного тока макропары сталь-латунь в пресной воде без (1) и с добавками ингибиторов (в мг/л):
2 - 10 K_2CrO_4 + 90МЭА; 3- 100 Na_2MoO_4 + 400 МЭА; 4 - 100 $NaNO_2$+100 МЭА

Введение смесевых ингибиторов в водный раствор способствует не только ингибированию саморастворения стали, но и значительному снижению эффективности работы макропар, в результате чего величина коррозионных токов этих макропар уменьшается почти на порядок. В обоих случаях наблюдается снижение значений и коррозионных токов. Как видно из диаграмм, приведенных на рис.1 и 2, торможение работы макропар при введении в систему смесей Na_2MoO_4 с МЭА и $NaNO_2$ с МЭА вызвано за счет уменьшения э.д.с. гальванического элемента.

Так, если в не ингибированной среде э.д.с. для обеих макропар составляет величину порядка 0.5В, то в присутствии указанных выше ингибирующих смесей э.д.с. гальванических пар, за счет облагораживания потенциала стали уменьшается до 0.1 В. В случае же смеси МЭА с K_2CrO_4 изменение э.д.с. пары незначительно, т.к. при указанной концентрации хромат-иона не происходит существенного сдвига потенциала стали в положительную сторону. Уменьшение же величин коррозионных токов в данном случае, по-видимому, связано с увеличением анодной поляризуемости стали в присутствии хромата при синергетическом воздействии МЭА [7,8].

Таким образом, из анализа данных коррозионных диаграмм и табл. 1 следует, что в присутствие рекомендуемых смесевых ингибиторов при возникновении контакта между сталью и медью или латунью в пресный воде существенно подавляется коррозия стального оборудования.

Заключение

Проведенные исследования показали, что введенные в пресную воду смесевые ингибиторы, содержащие неорганические окислители и моноэтаноламин, способны снизить скорость контактной коррозии при образовании макропар сталь-медь и сталь-латунь почти на порядок.

References

1. Rosenfeld I.L. Corrosion and metal protection. Moscow: Metallurgiya Publ., 970, 448 p.
2. Tomin V.P., Korchevin N.A., Badenikov V.Ya. Problems of rational water use and corrosion protection of heat exchange equipment in the oil refining industry. Irkutsk, 1998. 136 c. (In Russian).
3. Burlov V.V., Altsybeeva A.I., Parputs I.V. Corrosion protection of oil refinery equipment. St. Petersburg: Khimizdat, 2005, 248 p. (In Russian).
4. The Nalco Water Handbook. Ed. by Daniel Flynn. New York: McGraw-Hill Professional. 2009.
5. Yesenin B.H., Denisovich L.I. Contact corrosion of metals in aqueous and aqueous-organic media *Protection of Metals*. 2007, vol. 43, no. 4, pp.390-395.
6. Rosenfeld I.L., Persiantseva V.P. Atmospheric corrosion inhibitors. Moscow: Nauka Publ., 1985, 277 p.
7. Rosenfeld I.L., Verdiev S.L., Kyazimov A.M., Bayramov A.Kh. *Protection of Metals*, 1982, vol.18, no. 6, pp. 866-870.
8. Bairamov A.Kh., Verdiev S.Ch. Oxidising type inhibitors for protection of aluminium and steel surfaces in sodium chloride solutions. *British corrosion journal*. 1992, vol. 27, no. 2, pp. 128-134.
9. Rosenfeld I.L., Kazansky L.P., Akimov A.G., Frolova L.V. X-ray electronic study of inorganic inhibitors on the surface of iron. *Protection of Metals*, 1979, vol.15, no. 3, pp. 349-452.
10. Kovyazina L.I., Mochalova L.P., Gomzyakova L.A. The study of contact corrosion of some structural materials. Abstracts X Perm Conference "Corro-

sion and Metal Protection''. Perm, 1979, pp. 12-13. (In Russian).
11. Zobov E.V., Charapova T.V., Kokunova I.B. To the question of the mechanism of the protective action of monoethanolamine on iron. *Protection of Metals*. 1971, vol. 2, no. 6, pp. 610-611.

INHIBITION OF CONTACT CORROSION OF METALS IN FRESH WATER WITH MIXTURES OF OXIDANTS AND AMINES

[1]S.Ch. Verdiev, [1]H.M.Tahirli, [1]T.A. Agalarova, [1]A.S. Huseynova, [1]S.M. Velieva, [2]S.Z. Jafarova, [1]S.R. Mammadova

[1]Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after Acad.M.Nagiyev
113, H.Javid ave., AZ 1143, Baku, Azerbaijan Republic; e-mail: itpcht@lan.ab.az
[2]Azerbaijani State Economic University
6, Istiglaliyat str., AZ 1000, Baku, Azerbaijan Republic

The influence of synergetic mixtures of inhibitors based on inorganic oxidants and monoethanolamine (MEA) on contact corrosion of steel St-3 coupled with copper and latten was explored by means of electrochemical and gravimetric methods. It revealed that insertion of synergetic mixtures into the fresh water used in the cooling systems reduces the corrosion current nearly to one range.
Keywords: *macrocouple, contact corrosion, synergistic effect, copper, latten, inhibitors of corrosion, electromotive force (e.m.f).*

İÇMƏLİ SULARDA METALLARIN TƏMAS KORROZİYASININ OKSİDLƏŞDİRİCİLƏR VƏ AMİNLƏRİN BİRGƏ QARIŞIĞI İLƏ İNGİBİRLƏŞDİRİLMƏSİ

[1]S.C. Verdiyev, [1]H.M. Tahirli, [1]T.M. Ağalarova, [1]A.S. Hüseynova. [1]S.M.Vəliyeva, [2]S.Z. Cəfərova, [1]S.R. Məmmədova

[1]AMEA-nın M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnsitutu
AZ1143, Bakı H.Cavid pr.,113; e-mail: itpcht@lan.ab.az
[2]Azərbaycan Dövlət İqtisad Universiteti
AZ100 Bakı,İsiqlaliyyət küç.,6

Mis və latunla təmasda olan Ct.3 çeşidli poladın təmas korroziyasına qeyri-üzvi okdisdləşdiricilərdən və monoetanolamindən ibarət olan ingibitor qarışğının təsiri elektrokimyəvi və qravimetrik üsullarla tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, onların soyutma sistemlərində istifadə olunan suya əlavə edilməsi nəticəsində korroziya cərəyanının qiyməti təqribən bir tərtib azalır.
Açar sözlər: *makrocüt, təmas korroziyası, Ct3 markalı polad, mis, latun, korroziya ingibitoru, elektrik hərəkət qüvvəsi (e.h.q)*