

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ ОТ КОРРОЗИОННОГО РАЗРУШЕНИЯ

А.Ф.Гаянов, Г.М.Тагирли, Т.И.Ширинов*, Э.М.Акберов,
С.Ч.Вердиев, М. Дж. Мамедов

Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана

**Азербайджанский технический университет*

Исследованы коррозионные процессы, протекающие на углеродистой стали, в щелочосодержащей промстоочной воде (ЩПВ). Выявлены коррозионные разрушения на металлоконструкциях радиальных отстойников (РО) и предложены способы уменьшения коррозионных потерь на РО с помощью электрохимической (протекторной) защиты. На основе проведенных исследований, были установлены защитные значения предельно-диффузионных токов (i_d) и соответствующих им значений электродных потенциалов (E_d). В качестве протектора выбран магниевый сплав МП-1 и подобрано оптимальное соотношение "протектор-металл" 1/100 по площади. Изучена зависимость i_d и скорость коррозии (K) от pH в ЩПВ.

Защита от коррозионного разрушения металлоконструкций радиальных отстойников (РО) является на сегодняшний день актуальной проблемой, несмотря на проводимые противокоррозионные мероприятия в виде лакокрасочных покрытий (ЛКП) на РО в два слоя. Применяемые ЛКП малоэффективны и быстро отслаиваются. Металлоконструкции РО изготовлены из нелегированных сталей марки Ст3 и Ст10 и состоят из подвижной и неподвижной частей. Наибольшему коррозионному и эрозионному разрушению подвержены металлоконструкции, расположенные в подводной части РО. Гарантированный срок службы металлоконструкций, расположенных в подводной части РО, должен составлять не менее трех лет. Однако, отдельные части металлоконструкции РО раньше срока выходят из строя из-за коррозионного разрушения. Повышенная коррозионная агрессивность связана с насыщенностью щелочосодержащей промстоочной воды коррозионноактивными анионами, щелочами, органическими растворителями, взвешенными волокносодержащими частицами и песком, которые ответственны также и за эрозионный процесс, хотя доля его в общем процессе разрушения незначительна. Поэтому основное внимание нами в

дальнейшем будет уделено коррозионному процессу.

Наибольшему разрушению подвергается, так называемая, защитная «юбка», которая к тому же находится в зоне переменного смачивания и поэтому быстро выходит из строя за счет «ножевой» коррозии.

Как было отмечено ранее, металлоконструкция РО состоит из подвижной и неподвижной части. К подвижной части относится илоскрёб, состоящий из двух скребковых крыльев. Рабочая площадь металлоконструкции илоскрёба составляет около 90 м², а защитной «юбки» ~12 м².

Илоскрёб подвержен язвенной коррозии, особенно лопасти у основания, ввиду чего они не выдерживают гарантированного срока и через 1-1,5 года требуют замены. Остальные части конструкции РО в основном подвержены равномерной коррозии и не требуют досрочной замены в процессе эксплуатации. Следует отметить, что общая площадь подводной части металлоконструкции РО составляет примерно 242 м².

Необходимо отметить, что в процессе эксплуатации возникает опасность появления усталостной коррозии с возникновением трещин, изломов, которые могут привести к разрушению илоскреба.

Предварительно проведенные исследования выявили, что pH ЩПВ подвержен

значительным изменениям за время варки целлюлозы и может варьировать в интервале $\text{pH}=5,5\div 8,0$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При выполнении данной работы были сняты поляризационные кривые, которые характеризуют электрохимические свойства металла в данной среде. Кривые были сняты на потенциостате марки П-5848 в квазипотенциостатическом режиме со скоростью развертки потенциала 12 мВ/мин с автоматической записью изменения тока на самописце марки КСП-4. Рабочие электроды были изготовлены из Ст 3 в виде диска с рабочей площадью $1\cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. В качестве электролита была использована

ЩПВ, имеющая в своем составе щелок примерно следующего состава в (г/л): $\text{NaOH}-20$; $\text{Na}_2\text{CO}_3-121$; $\text{NaCl}-1.7$; $\text{Na}_2\text{S}-40$; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3-4.0$; $\text{Na}_2\text{SO}_4-5.0$ [1], загрязненного другими стоками.

Как было отмечено выше, pH ЩПВ в результате технологического процесса подвержен значительным колебаниям. Поэтому для контроля pH лабораторных исследований использовался pH -метр марки ЭВ-74.

В качестве протектора были испытаны промышленные сплавы на основе Mg, Al и Zn, состав и физико-химические характеристики приведены в таблице 1, 2 [2].

Образцы для электрохимических и коррозионных испытаний подготавливали по известной методике [3].

Таблица 1. Состав протекторных сплавов

Марка сплава	Состав %									
	Mg	Al	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Si	Ti	Pb
МП-1	ост.	5-7	2-4	0.02-0.5	0.003	0.004	0.001	0.04	0.04	–
АП-5	–	ост.	9.5-10	0.1	–	0.01	–	0.1	–	–
ЦП-1	–	0.4-0.6	ост.	–	0.001	0.001	–	–	–	0.005

Таблица 2. Физико-химических характеристики протекторных сплавов

Марка сплава	Плотность, г/см ³	Стационарный потенциал, (Х.С.Э)	Токоотдача теоретическая, А·ч/кг	КПД, %
МП-1	1.8	-1.45	2200	65
АП-5	2.7	-0.92	2700	70
ЦП-1	7.1	-0.97	820	95

Образцы шлифовали, затем полировали (кл. чистоты VI), обезжиривали этиловым спиртом. Непосредственно перед экспериментом образцы ополаскивали дистиллированной водой и помещали в стандартную ЭХЯ [4], или в «U»-образную стеклянную ячейку типа «поток» для коррозионных исследований при одинаковой температуре 25⁰С и одинаковой скорости ламинарного потока перемешиваемой жидкости ~0,3 м/сек. При электрохимических исследованиях скорость перемешивания ЩПВ в ЭХЯ поддерживали магнитной мешалкой ~0,05 м/сек, для снятия диффузи-

онных ограничений. Регулирование pH проводили либо раствором NaOH, либо раствором H₂SO₄.

Скорость коррозии вычисляли по формуле:

$$K = \frac{m_2 - m_1}{\tau \cdot S}$$

где m_1 - масса исходного образца, г;
 m_2 – масса образца после эксперимента, г;

τ - время эксперимента, час;

S- площадь образца, м²;

Степень защиты $Z(\%)$ вычисляли по формуле %:

$$Z = \frac{K_1 - K_2}{K_1} \cdot 100\%$$

где K_1 -скорость коррозии стали без действия защиты;

K_2 -скорость коррозии стали после применения протекторной защиты.

Для получения достоверных данных каждый коррозионный эксперимент проводился не менее трех раз. Ошибка опытов не превышала 10-15%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В общем случае механизм электрохимической коррозии определяется величинами равновесных электродных потенциалов ионизации металла и восстановления деполяризаторов. В зависимости от pH водных растворов основными деполяризаторами являются кислород и водород для водных сред. В кислой среде металлы растворяются с водородной, а в нейтральной – кислородной деполяризацией [5]. При водородной деполяризации:

$$E_p^{Me} < E_p^H_2 \quad (1)$$

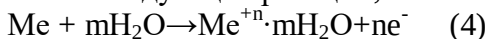
А при кислородной деполяризации:

$$E_p^{Me} < E_p^O_2 \quad (2)$$

При промежуточных значениях pH указанный процесс протекает со смешанной кислородно-водородной деполяризацией;

$$E_p^{Me} < E_p^H_2 < E_p^O_2 \quad (3)$$

В основе катодной (протекторной) защиты (КПЗ) лежит обеспечение сдвига стационарного потенциала металла в отрицательную сторону до величины, соответствующей области устойчивого значения предельно-диффузионного тока (i_d) [6]. Сам процесс коррозии металла в общем виде протекает по следующей реакции;



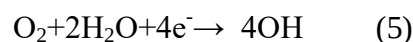
где Me^{+n} – ион металла;

n – число электронов, освободившихся в результате электрохимической реакции;

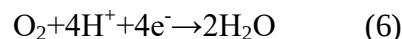
m – число молекул, участвующих в гидратации ионов металла.

Если подводом извне катодного тока сместить электродный потенциал металла в отрицательную сторону и при этом скорость подвода электронов будет выше, чем скорость отвода в результате катодной реакции, то тогда процесс коррозии по реакции (4) или тормозится или прекращается.

Как было отмечено выше, в нейтральных средах основным деполяризатором является кислород, растворенный в воде, и его катодное восстановление протекает по следующей реакции:



а в кислом растворе может протекать и другая реакция:



Для установления устойчивых значений плотностей предельно-диффузионного тока и соответствующих значений электродного потенциала нами были сняты катодные и анодные поляризационные кривые на Ст3 в ЩПВ с различным значением pH. Полученные данные приведены на рис. 1.

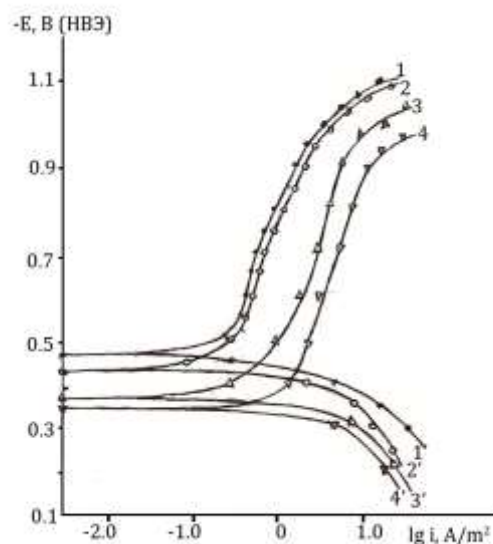


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые на Ст3 в ЩПВ при различных pH: 1–1' – 5,0; 2–2' – 6,0; 3–3' – 7,0; 4–4' – 8,3.

Как видно из снятых поляризационных кривых, с увеличением pH стационарные потенциалы закономерно смещаются в отрицательную сторону. На катодных кривых начиная $E \geq 1,0\text{В}$ наблюдается процесс выделения молекулярного водорода (H_2). Если в слабокислых растворах i_d с увеличением pH уменьшается заметно, то в области более высоких значения pH ($\text{pH}=7$ и 8) изменяется незначительно.

Таким образом, на основе полученных данных, можно сделать заключение, что если в зависимости от pH, сместить электродный потенциал стали в отрицательную сторону на $0,1 \div 0,3\text{В}$, то это обеспечит защиту стали от коррозии в данной среде. При этом плотность защитного тока в интервале взятых pH составляет $0,4 \div 2\text{ А/м}^2$ (Рис.2).

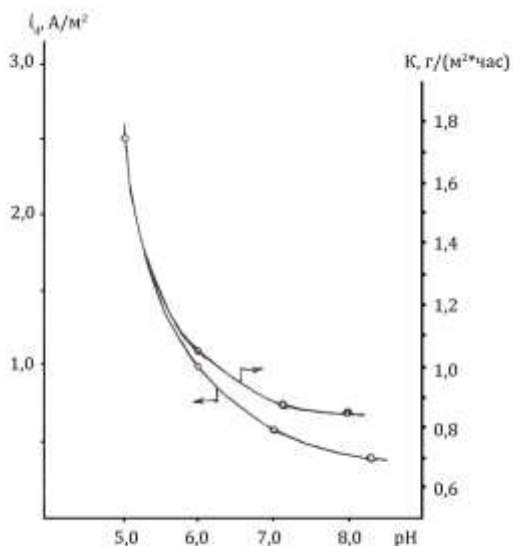


Рис. 2. Изменение предельного диффузионного тока i_d и скорости коррозии Ст3 в ЦПВ от pH.

Как видно из полученных данных, величина i_d по мере увеличения pH снижается. При $\text{pH}=7,0$ и $8,3$ i_d изменяется незначительно, что коррелируется с известными литературными данными [7]. Аналогичный характер изменения скорости коррозии от pH электролита наблюдается для таких металлов, как Fe, Al, Zn и т.д. [5].

Для установления динамики устойчивого значения скорости коррозии Ст3, были проведены коррозионные испытания в течении пяти суток в ЦПВ при $\text{pH}=5,0$ (рис.3).

вых наблюдается довольно протяженная область ($\sim 0,5\text{В}$) устойчивых значений предельно-диффузионного тока, обусловленная реакциями (5) и (6),

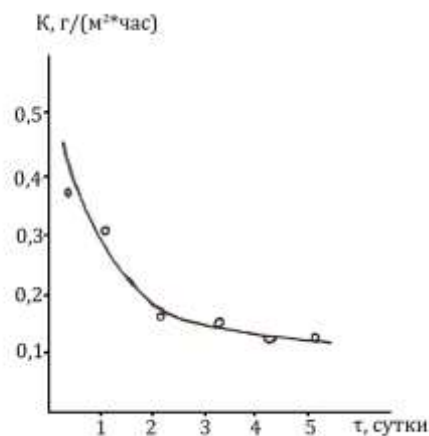


Рис. 3. Изменение скорости коррозии Ст3 в ЦПВ во времени ($\text{pH}=5,0$).

Как видно, скорость коррозии Ст3 в ЦПВ во времени значительно снижается с $0,4\text{ г/м}^2\cdot\text{час.}$ до $0,13\text{ г/м}^2\cdot\text{час.}$, т.е. уже на вторые сутки начинает стабилизироваться и практически на 4-5 сутки не меняется ($0,13\text{ г/м}^2\cdot\text{час.}$), что вполне закономерно [2,5,8].

Для реализации протекторной защиты в ЦПВ были исследованы промышленные протекторные сплавы на основе Mg, Al и Zn. Были сняты анодные потенциодинамические кривые в ЦПВ по методике, которая была использована ранее для стальных образцов (рис.4)

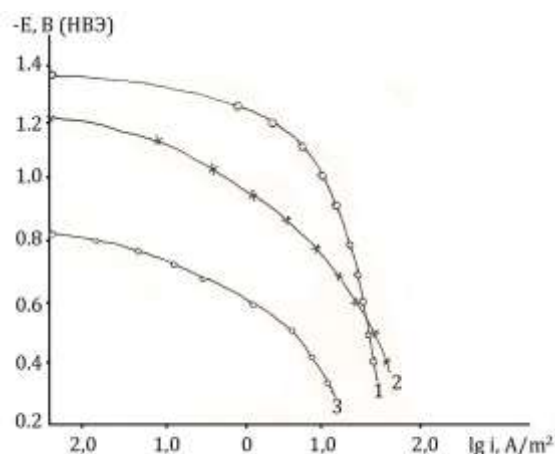


Рис. 4. Анодные потенциодинамические кривые для протекторных сплавов МП-1(1), ЦП-1 (2), АП-5 (3).

Снятые анодные поляризационные кривые показали, что более отрицательный стационарный потенциал наблюдается у сплава МП-1, затем следует цинковый сплав ЦП-1 и наименьший потенциал у алюминиевого протекторного сплава АП-5. Необходимо отметить, что сплав МП-1 практически мало поляризуем до значений плотности тока 1 А/м^2 . При больших плотностях тока электрод находится в активно - пассивном состоянии. Этому способствуют нерастворимые продукты коррозии на поверхности электрода, которые препятствуют переходу растворившихся ионов сплава в раствор, поскольку образовавшийся при этом гидроокись магния плохо растворяется в нейтральных средах.

Сравнивая физико-химические характеристики протекторных сплавов, а также полученные данные, предпочтение отдано сплаву МП-1. Сплав АП-5 хотя имеет высокую токоотдачу и КПД, склонен к самопассивации в определенных условиях. Сплав ЦП-1 несмотря на высокий КПД, имеет низкую токоотдачу и более положительный потенциал. Кроме того ионы цинка отрицательно влияют на экологию и на него имеется ПДК, ограничивающий его концентрацию в водной среде.

Исходя из вышеизложенного, в качестве протектора был выбран сплав МП-1, который наряду с более отрицательным стационарным потенциалом ($E_{ст} = -1,46 \text{ В}$), мало-поляризуем, а продукт растворения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ экологически безвреден и легко может быть утилизирован.

Для установления рабочего соотношения площадей протектор-металл, были проведены исследования по изучению зависимости степени защиты (Z) от коррозии Ст3 в ЩПВ (Рис. 5) при различных соотношениях $S_{пр}/S_{мет}$. Наряду с эффективностью необходимо учитывать экономическую целесообразность, поскольку протектор расходуется безвозвратно.

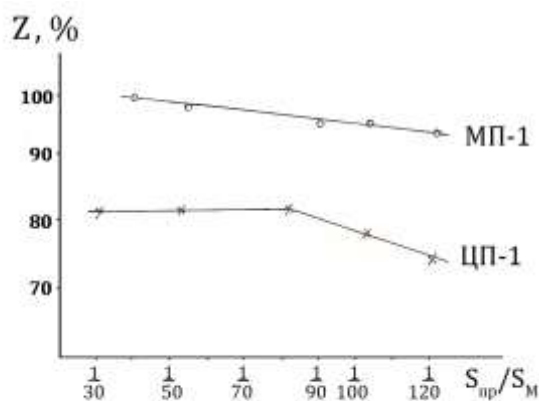


Рис. 5. Зависимость степени защиты стали от соотношения площадей $S_{пр}/S_{мет}$.

На Рис.5 показано изменение степени защиты (Z) от соотношения площадей протектор-защищаемый металл металлоконструкции в пределах $1/27 \div 1/120$. Как видно из Рис.5, при снижении этого соотношения степень защиты имеет максимальное значение для МП-1 $Z=96\%$, для ЦП-1 около 80%. При соотношении 1/120 для МП-1 степень защиты Z снижается незначительно $Z=89\%$. Для ЦП-1 степень защиты Z до соотношения 1/90 практически не меняется, а при дальнейшем увеличении соотношения составляет $Z=72\%$.

Исходя из вышеуказанного, было выбрано оптимальное соотношение 1/100. Такое соотношение экономически выгодно и позволит обеспечить достаточно долгий срок службы протекторов и гарантирует эффективную ЭХЗ металлоконструкции РО от коррозии.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность использования ЭХЗ металлоконструкции РО от коррозии с помощью промышленного магниевого протекторного сплава МП-1.

2. На основе проведенных исследований, выбрано оптимальное соотношение площадей протектор-защищаемый металл ($S_{пр}/S_{мет}$) равное - 1/100.

ЛИТЕРАТУРА

1. Никитин Я.В., Поляков С.И. Использование воды на целлюлозно-бумажных предприятиях. М.: Лесн. пром-сть. 1985. С. 208.
2. Защита подземных металлических сооружений от коррозии. Справочник/ И.В. Стрижевский и др. М.:Стройиздат. 1990. С. 303.
3. Фрейман Л.И., Макаров В.Ф., Брыксин И.Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите/ под ред. Я.М. Колотыркина Л.: Химия. 1972. С. 230.
4. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. Учеб. пособие для студентов металлург спец. вузов. М.: Металлургия. 1976. С. 472.
5. Кеше Г. Коррозия металлов: Физ-хим. принципы и актуальность проблемы. Пер. с нем. М.:Металлургия. 1984. С. 400.
6. Кадек В.М., Кукурс О.К., ПуринБ.А. Защита металлов от коррозии. Рига: Авотс. 1981.
7. Коррозия. Справочник. Сокр. Пер. с англ. под ред. Л.Л. Шрайера. М.:Металлургия. 1981. С. 174.
8. Притулла В.В. // Защита металлов. т.32. №4. 1996. С. 405.

TƏMİZLƏYİCİ QURĞULARIN METAL AVADANLIQLARININ KORROZİYADAN MÜHAFİZƏSİ ÜÇÜN ELEKTROKİMYƏVİ METODUN İSTİFADƏ EDİLMƏSİ

A.F.Qayanov, H.M.Tahirli, T.İ.Şirinov, E.M.Əkbərov, S.Ç.Verdiyev, M.C.Məmmədov

Sənaye tullantı sularında (STS) karbonlu polad üzərində baş verən korroziya prosesləri tədqiq olunmuşdur. Radial durulaşdırıcıların (RD) metal qurğularında korroziya dağıntıları aşkar edilmiş və elektrokimyəvi (protector) mühafizənin köməyi ilə RD üzərində korroziyanın azaldılmasının üsulları təklif edilmişdir. Aparılmış tədqiqatlar nəticəsində diffuziya-hədd cərəyanlarının (i_d) və onlara uyğun olan elektrod potensiallarının (E_d) mühafizə qiymətləri müəyyən edilmişdir. Protector kimi MIP-1 çeşidli maqnezium ərintisi seçilmiş və "protector-metal" nisbətinin optimal qiyməti olaraq 1/100 müəyyən edilmişdir. Cm3 poladının i_d və korroziya sürətinin (K) STS-də pH-dan asılılığı öyrənilmişdir.

USE OF THE METHOD OF ELECTROCHEMICAL PROTECTION OF METALIC CONSTRUCTIONS OF TREATING FACILITIES AGAINST CORROSION DESTRUCTION

A.F.Gajanov, H.M.Tagirli, T.I.Shirinov, E.M.Akberov, M.J.Mamedov

Corrosion processes, which proceed on carbon steel in alkaline-containing industrial waste water (AIW) have been researched. Corrosion damages on metal-constructions of radial setter (RS) revealed and reduction ways of corrosion loses on RS have been proposed with the help of electrochemical (ground) protection. On the basis of the research work the protective values of limited-diffusive charges (i_d) and corresponding values of electrode potentials (E_d) established. Magnesium alloy MP-1 was selected as protector and optimal rate of "protector-metal" 1/100 by area chosen. Dependence of i_d and rate of corrosion (K) St3 on pH in AIW studied.