

## ВЫВОДЫ

1) В период апрель – июнь 2008 г., февраль, апрель 2009 г. был проведен анализ питьевой воды из артезианских скважин Рассказовского района по следующим показателям:  $Mn^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ ,  $Fe_{общ}$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$ , окисляемость перманганатная, жесткость общая.

2) Выявлено превышение ПДК по содержанию ионов  $Mn^{2+}$  и общей жесткости в двух отобранных пробах.

3) По показателю  $Fe_{общ}$  зафиксировано тотальное превышение норматива. Максимальная величина составила 6,5 ПДК.

4) Содержание фтор-ионов (2009 г.) колеблется от малых концентраций до высоких, превышая ПДК, что негативно влияет на здоровье населения.

5) Содержание  $SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ ,  $Cl^-$  в воде артезианских скважин соответствует установленным нормативам.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Трушина Т.П. Экологические основы природопользования. Ростов н/Д: Феникс, 2003. 384 с.
2. Ливчак И.Ф., Воронов Ю.В. Охрана окружающей среды. М.: Высш. шк., 1991. 320 с.
3. Черкинский С.Н. Гигиеническое обеззараживание питьевой воды. М.: Гидрометиздат, 1962. 308 с.
4. Методы охраны внутренних вод от загрязнения и истощения / под ред. И.К. Гавич. М.: Агропромиздат, 1985. 388 с.

5. Руководство по контролю качества питьевой воды. Т. 1. 2-е изд. ВОЗ. Женева, 1993.
6. ГОСТ № 4974-72. Методы определения содержания марганца.
7. ГОСТ № 4389-72. Методы определения содержания сульфатов.
8. ГОСТ № 4192-82. Методы определения минеральных азотсодержащих веществ.
9. ГОСТ № 4011-72. Методы определения общего железа.
10. ГОСТ № 4245-72. Методы определения содержания хлоридов.
11. ГОСТ № 4386-89. Методы определения массовой концентрации фторидов.
12. ГОСТ Р № 52407-2005. Методы определения жесткости.
13. НДП 10.1.2.27-96. Методика выполнения измерений перманганатной окисляемости (перманганатного индекса) в питьевых и природных водах.
14. СанПин 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.
15. Жуков А.И., Монгайт И.Л., Родзиллер И.Д. Методы очистки производственных сточных вод: учебник. М.: Стройиздат, 1992.

Поступила в редакцию 17 ноября 2009 г.

Alehina O.V., Pervedentseva L.V. Research of quality of potable water of Rasskazovsky district.

The structure of water of artesian chinks of Rasskazovsky district is analyzed. It is shown that the studied indicators basically correspond to the standard norms.

*Key words:* water of artesian chinks; maximum permissible concentration.

УДК 620.193

## ВЛИЯНИЕ НИТРАТ-ИОНОВ И ИОНОВ МЕДИ (II) НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ X18N10T В РАЗБАВЛЕННЫХ КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

© Г.Г. Бердникова

*Ключевые слова:* ингибиторы окислительного типа; пассиваторы; синергетический эффект; защитное действие ингибитора.

Изучено влияние природы аниона фонового раствора кислого электролита (хлорид-ион, нитрат-ион и фосфат-ион) при комнатной температуре на электрохимическое поведение стали X18N10T и пассивирующих свойств добавок катионов меди (II), нитрат-ионов и композиций на их основе. Выявлены особенности электрохимического поведения стали X18N10T в изопропанольных растворах хлороводорода, в частности показана индифферентность исследованных ионов-пассиваторов в электродных реакциях на стали.

## ВВЕДЕНИЕ

Для защиты металлов от коррозии наиболее часто применяют органические ингибиторы, содержащие азот, серу и кислород. Эти ингибиторы работают в основном за счет снижения скорости выделения водорода и применимы, прежде всего, к железу и углеродистым сталям. Стали нержавеющей класса характеризуются наличием в кислых средах широкой области пассивного состояния, в котором скорость растворения мала. Перевести сталь в состояние пассивности можно при помощи пассиваторов – веществ, обладающих окислительными свойствами. В ряде случаев можно подобрать такой пассиватор, который при невысокой стоимости и доступности будет иметь высокие ингиби-

рующие свойства. Таким образом, в практической сфере наблюдается постоянное повышение требований к качеству защиты, что определяет необходимость создания новых пассиваторов и улучшения защитных свойств уже существующих. Последнее может достигаться путем создания синергетических окислительных композиций из уже известных пассиваторов. Эффект синергизма позволяет повысить эффективность защиты, уменьшить действующую концентрацию, следовательно, и расход пассиватора, а также расширить область применения ингибиторов. Для целенаправленного создания подобных композиций необходимо всестороннее изучение окислителей: механизм их действия при раздельном и совместном присутствии, процессы, происходящие при взаимодействии компонентов си-

нергетической смеси друг с другом и защищаемым металлом.

Целью данной работы явилось изучение влияния природы аниона фона (хлорид-ион, нитрат-ион, и фосфат-ион) в разбавленных водных кислых растворах при комнатной температуре на электрохимическое поведение стали X18H10T, пассивирующих свойств добавок катионов меди (II) и нитрат-ионов в исследуемых растворах и условиях и выявление особенностей электрохимического поведения стали X18H10T в изопропанольных растворах хлороводорода с оценкой возможности применения в этих средах ионов меди (II) и нитрат-ионов в качестве ингибиторов окислительного типа.

#### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Хромоникелевая нержавеющая сталь 12X18H10T. Рабочие растворы – 0,1 н фосфорная, соляная, азотная кислоты. В качестве добавок использованы соответствующие соли меди (II):  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  и нитрат натрия квалификации «ч.д.а». Концентрация добавок составляла 8 ммоль/л и 4 ммоль/л в случае использования композиции, состоящей из ионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . Изопропанольные рабочие растворы готовили насыщением спирта сухим хлороводородом, получаемым с использованием  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaCl}$ , квалификации «х.ч.».

Электрохимические измерения проводились потенциостатическим методом на электроде из стали 12X18H10T, армированном в эпоксидную смолу (потенциостат П5827М). Токи, проходящие через систему, регистрировались на миллиамперметре М-2020 (класс точности 2). Исследования проводились в термостатированной трехэлектродной ячейке из стекла «Пирекс» с разделенным анодным и катодным пространством. Электрод сравнения – хлоридсеребряный, вспомогательный – платиновый. Поляризацию рабочего электрода проводили из катодной области в анодную с шагом 20 мВ ( $E - E_{\text{кор}} = \pm 0,2 \text{ В}$ ) и выдержкой при каждом потенциале 30 с. Потенциалы пересчитаны на шкалу нормального водного водородного электрода. Поляризационные кривые (ПК) представлены в координатах  $E, \text{ В} - \lg i$ , где  $i$  – плотность тока в  $\text{А/м}^2$ . ПК не менее трех раз дублировали на свежезачищенном электроде.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

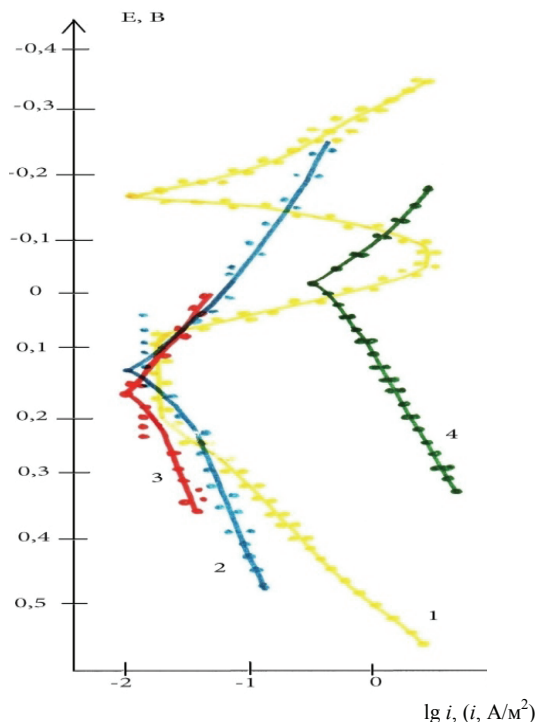
На рис. 1 приведены поляризационные кривые, снятые на стальном электроде в 0,1 н соляной, 0,1 н азотной, 0,1 н фосфорной кислотах, а также в изопропанольном растворе хлороводорода при 20 °С, количественные параметры электрохимических измерений представлены в табл. 1. Потенциал коррозии стали X18H10T в 0,1 н растворе соляной кислоты имеет значение  $-0,16 \text{ В}$ . Анодная поляризационная кривая (АПК) имеет выраженный участок активного анодного растворения, который продолжается до потенциала пассивации, равного  $-0,07 \text{ В}$  (критический ток пассивации составляет  $0,48 \text{ А/м}^2$ ), и продолжается вплоть до потенциала  $0,22 \text{ В}$ , выше которого сталь находится в области перепассивации. Катодная поляризационная кривая (КПК) характеризуется величиной тафелевского наклона  $0,09 \text{ В}$ .

Растворение стали X18H10T в 0,1 н фосфорной кислоте протекает из пассивного состояния, о чем свидетельствует ход анодной кривой. Потенциал коррозии стали в фосфорнокислом растворе на  $0,32 \text{ В}$  положительнее, чем в солянокислом, а наклон АПК составляет  $0,18 \text{ В}$ . Катодная поляризационная кривая характеризуется величиной тафелевского наклона  $0,26 \text{ В}$ .

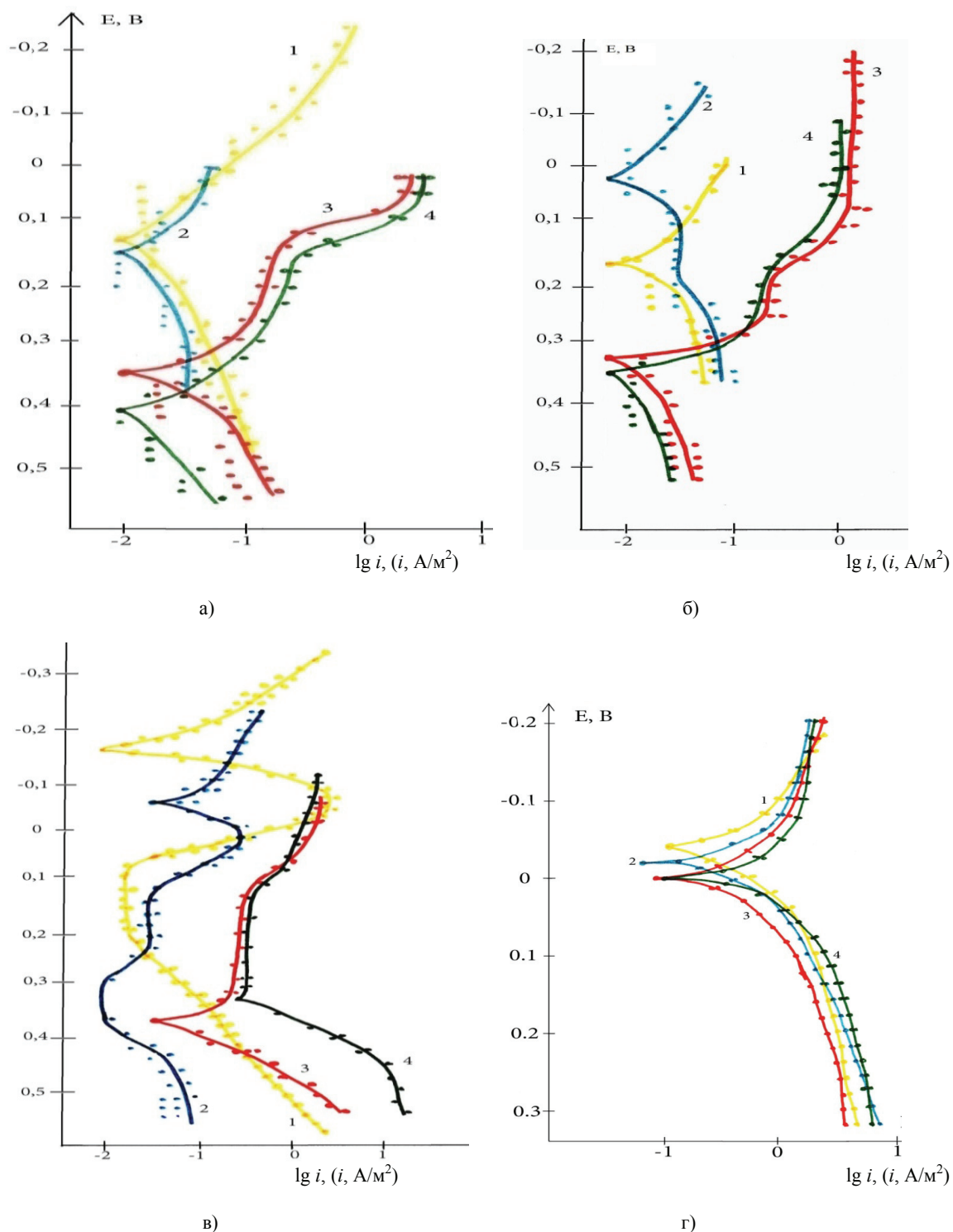
Коррозионный потенциал в 0,1 н азотной кислоте по отношению к значению в растворе соляной кислоты смещается на  $0,28 \text{ В}$  в область более положительных потенциалов и равен  $0,12 \text{ В}$ . Катодная поляризационная кривая характеризуется величиной тафелевского наклона  $0,14 \text{ В}$ . АПК вновь имеет высокое значение величины тафелевского наклона.

В спиртовой среде, содержащей хлороводород, потенциал коррозии на  $0,16 \text{ В}$  смещается в область более положительных значений по отношению к водному солянокислому раствору. В отличие от анодной кривой, полученной в водном растворе  $\text{HCl}$ , анодное растворение стали в изопропанольном растворе  $\text{HCl}$  X18H10T протекает без пассивации (характерная петля отсутствует). Скорость электрохимического растворения в спиртовом растворе хлороводорода гораздо выше, чем в водном растворе и тем более выше по отношению к азотнокислым и фосфорнокислым растворам тех же концентраций.

Проанализируем влияние нитрат-ионов и ионов меди (II) на коррозионное поведение стали X18H10T в исследуемых средах. Ход поляризационной кривой (ПК) стали в 0,1 н азотной кислоте и ход ПК, полученный в растворе с добавкой нитрат-ионов, практически совпадают (рис. 2а). Катодная кривая не выходит на предельный ток в достаточно широкой области потенциалов.



**Рис. 1.** Влияние природы аниона и растворителя и на электрохимическое поведение нержавеющей хромоникелевой стали 12X18H10T в 0,1 н кислых растворах: 1 – водный раствор  $\text{HCl}$ ; 2 –  $\text{HNO}_3$ ; 3 –  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 4 – изопропанольный раствор  $\text{HCl}$



**Рис. 2.** Влияние ионов окислительного типа на электрохимическое поведение нержавеющей хромоникелевой стали 12X18H10T в 0,1 н кислых растворах. а –  $\text{HNO}_3$ ; б –  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , в –  $\text{HCl}$ , г – изопропанольный раствор  $\text{HCl}$ . 1 – фон; 2 – фон +  $\text{NO}_3^-$  (8 ммоль/л); 3 – фон +  $\text{Cu}^{2+}$  (8 ммоль/л); 4 – фон +  $\text{NO}_3^- + \text{Cu}^{2+}$  (по 4 ммоль/л)

Анодная кривая свидетельствует о затруднении процесса ионизации компонентов сплава. В присутствии ионов меди потенциал коррозии вновь резко смещается по отношению к фоновому раствору на 0,22 В в положительную область, таким образом, катионы меди оказывают выраженное анодное действие. КПК имеет короткий участок активного процесса деполари-

зации, выходящего на предельный ток. АПК характеризуется величиной тафелевского наклона, значение которого ниже, чем в фоновом растворе. Совместное присутствие этих ионов оказывает незначительный синергетический эффект: усиливается облагораживание стационарного потенциала, несколько увеличивается предельный катодный ток.

Таблица 1

Электрохимические параметры стали 12Х18Н10Т в 0,1 н кислых растворах как функция природы аниона, времени экспозиции и природы растворителя

Среда		$\varphi_{ст}$ , В	$b_k$ , В	$b_a$ , В	$i_{пред}$ , А/м <sup>2</sup>
Электролит фона	Добавка				
0,1 н HNO <sub>3</sub>		0,12	0,14	0,24	–
	8 ммоль/л NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,14	0,11	0,32	–
	8 ммоль/л Cu <sup>2+</sup>	0,34	0,15	0,15	2,95 <sup>1</sup> / 0,15 <sup>2</sup>
	композиция*	0,40	0,14	0,24	3,72 / 0,17
0,1 н H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		0,16	0,26	0,18	0,06
	8 ммоль/л NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,02	0,20	0,26	–
	8 ммоль/л Cu <sup>2+</sup>	0,32	0,06	0,22	0,93 / 0,81
	композиция*	0,34	0,07	0,38	0,52 / 0,071
0,1 н HCl		-0,16	0,09	0,04	2,24
	8 ммоль/л NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,06	0,18	0,06	–
	8 ммоль/л Cu <sup>2+</sup>	0,36	–	0,08	2,34
	композиция*	0,32	0,21	0,09	2,40
0,1 н изопропанольный раствор HCl		-0,04	0,16	0,10	–
	8 ммоль/л NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,02	0,19	0,12	2,24
	8 ммоль/л Cu <sup>2+</sup>	0,00	0,20	0,20	2,34
	композиция*	0,00	0,17	0,15	3,10

\*4 ммоль/л Cu<sup>2+</sup> + 4 ммоль/л NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

<sup>1</sup>Предельный ток соответствует первому диффузионному участку катодной поляризационной кривой.

<sup>2</sup>Предельный ток соответствует второму диффузионному участку катодной поляризационной кривой.

Особенностью поведения стали Х18Н10Т в фосфорной кислоте с добавками (рис. 2б) нитрат-ионов является стимулирование процесса коррозии, поскольку потенциал коррозии разлагается на 0,14 В по отношению к соответствующей величине, полученной в фоновом растворе. КПК в исследуемой области потенциалов имеет достаточно продолжительный участок, характеризующий процесс восстановления деполаризатора. Анодная кривая свидетельствует о растворении сплава из пассивного состояния ( $b_a = 0,26$  В). В присутствии ионов меди потенциал коррозии стали, как и в других растворах, смещается в анодную область, резко возрастает величина предельного тока катодной кривой. Использование в качестве ингибирующей добавки композиции из нитрат-ионов и катионов двухвалентной меди оказывает, как и в растворе азотной кислоты, синергетический эффект.

Нитрат-ионы в соляной кислоте (рис. 2в) смещают потенциал пассивации в сторону положительных значений, логарифм плотности тока пассивации снижается до  $-0,48$ , а коррозионный потенциал – на 0,1 В в область положительных значений. Таким образом, добавки нитрат-анионов снижают скорость анодного растворения. КПК характеризуется величиной тафелевского наклона 0,18 В.

Введение в солянокислый раствор ионов меди резко облагораживает потенциал свободной коррозии, который составляет в данной среде 0,36 В. Тафелевский наклон анодной кривой также существенно увеличивается, а на катодной кривой тафелевский участок практически отсутствует, поскольку уже при небольшой поляризации кривая выходит на предельный ток. Одновременное присутствие исследуемых ионов-окислителей еще более усиливает анодное действие, что проявляется в повышении наклона АПК.

В 0,1 н изопропанольных растворах HCl с добавками окислительного типа наблюдается совершенно иная картина, чем в водном растворе HCl: нитрат-ионы незначительно облагораживают коррозионный потенциал и характеризуются близким влиянием как на анодную, так и на катодную поляризацию (рис. 2г). Отметим, что добавки ионов меди (II), равно как и медно-нитратная композиция, также незначительно смещают потенциал коррозии в область положительных значений с одновременным затруднением как процесса ионизации компонентов сплава, так и восстановления деполаризатора, поскольку величины  $b_k$  и  $b_a$  возрастают.

## ВЫВОДЫ

1. Анодное растворение стали в изопропанольном растворе HCl Х18Н10Т протекает без пассивации, скорость электрохимического растворения в изопропанольном растворе HCl существенно превышает скорость растворения сплава в изученных водных кислых растворах независимо от природы аниона фона.

2. Нитрат-ионы неоднозначно влияют на коррозионное поведение стали Х18Н10Т в исследуемых средах. Катионы двухвалентной меди преимущественно повышают пассивное состояние сплава в кислых водных растворах независимо от природы аниона фона.

3. Синергетический эффект медно-нитратной композиции имеет место на хромоникелевой стали 12Х18Н10Т только в фосфорнокислых и азотнокислых разбавленных растворах, т. е. в средах, растворение сплава в которых происходит из пассивного состояния.

4. Ни одна из исследуемых добавок окислительного типа, равно как и композиция на их основе, не оказывает существенного влияния на электродные реак-

ции, протекающие на стальном электроде в 0,1 н изопропанольном растворе хлороводорода.

Поступила в редакцию 14 ноября 2009 г.

Berdnikova G.G. Influence of nitrates-ions and copper ions (II) on electrochemical behavior of steel X18H10T in the diluted sour solutions.

Influences of nature of the anion of a background solution of sour electrolit (chloride-ion, nitrate-ion, and phosphate-ion) in the

conditions of the room temperature on electrochemical behavior of steel X18H10T and passivating properties of copper cation additives (II), nitrates-ions and compositions on their basis is studied. Features of electrochemical behavior of X18H10T steel in isopropanol solutions of hydrogen chloride are revealed, indifference of the investigated ions-passivators in electrode reactions on steels is shown.

*Key words:* oxidizing type inhibitors; passivators; synergetic effect; protective action of inhibitor.

УДК 620.193

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ КЛАССА «ЭМ» ПРИ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© Л.Е. Цыганкова, М.Н. Есина

*Ключевые слова:* импедансная спектроскопия; ингибитор; сероводород; эквивалентная схема; степень заполнения; сопротивление; заряд.

Методом импедансной спектроскопии исследована ингибиторная защита углеродистой стали от коррозии в средах, насыщенных сероводородом и углекислым газом. Рассчитаны степени заполнения поверхности стали ингибитором. Проанализирован механизм ингибирующего действия.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время импедансная спектроскопия является одним из основных методов изучения электрохимических и коррозионных процессов. Метод измерения электрохимического импеданса дает возможность, не нарушая характера течения процессов, получить информацию о кинетике и механизмах коррозионного поведения металлов, процессов пассивации и формирования защитных пленок на металлах, а также адсорбционного поведения ингибиторов. Количественный анализ частотной зависимости импеданса на основе выбранной эквивалентной схемы позволяет интерпретировать ее элементы в соответствии с физико-химической природой процессов, протекающих на электродах [1, 2].

В [3–5] метод импедансной спектроскопии был использован при исследовании коррозии и ингибиторной защиты углеродистой стали в агрессивных средах, насыщенных сероводородом и/или углекислым газом.

Целью данной работы является исследование защитного действия ингибиторов ЭМ-1.4, ЭМ-1.5 при коррозии углеродистой стали в нейтральной среде, насыщенной одновременно сероводородом и углекислым газом, методом импедансной спектроскопии.

Исследованные ингибиторы представляют собой смесь ДЭТА с пальмитиновой (ЭМ-1.4) или стеариновой (ЭМ-1.5) кислотами.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Спектры импеданса изучали в диапазоне частот ( $\omega/2\pi$ ) 10 кГц – 0,05 Гц с амплитудой переменного напряжения 10 мВ, используя электрохимический изме-

рительный комплекс фирмы SOLARTRON (Великобритания), состоящий из анализатора импеданса SI 1255 и потенциостата SI 1287. Рабочий (Ст3,  $S_{эл} = 0,5 \text{ см}^2$ ) и вспомогательный платиновый электроды располагали в трехэлектродной ячейке. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный. Потенциалы пересчитывали по н.в.ш. Образцы полировали и обезжиривали ацетоном. Предварительная выдержка в рабочем растворе до начала измерения частотных спектров составляла 15 минут.

Обработку результатов измерения импеданса проводили по программе ZView, позволяющей выполнять расчеты по любым эквивалентным схемам с числом элементов до 20. В основу вычислений положен симплексный метод поиска экстремума функции многих переменных. Во избежание ситуации нахождения локального минимума функции расчет повторяется многократно с различными начальными значениями элементов схемы. Критерием оценки схем является среднее квадратичное отклонение  $s$ ; эквивалентная схема удовлетворительна при  $s \leq 5 \%$ .

Поляризационные измерения проведены на неподвижном электроде в потенциостатическом режиме с использованием потенциостата IPC-PRO. При избыточном давлении  $\text{CO}_2$  использовали герметичную пластмассовую ячейку емкостью 0,5 л с катодным и анодным пространствами, разделенными стеклянным фильтром. Поляризацию проводили из катодной области в анодную с шагом 20 мВ ( $E - E_{кор} = \pm 200 \text{ мВ}$ ) и выдержкой 30 секунд при каждом значении потенциала. Измерения дублировались не менее 3 раз.

Рабочий раствор содержал 50 г/л NaCl. Для создания сероводородной среды (100 мг/л  $\text{H}_2\text{S}$ ) в растворы