

Таблица 2

Состав сточных вод «Водоканал»ООО«Тамбоврегионтеплоэнерго» (г. Уварово)

Взвешенные вещества	ПДК, мг/дм ³	Январь	Февраль	Март
	Ион аммония	7,7	6,5	7,2
Водородный показатель	0,36	0,2	0,2	0,2
Нитрат-ион	6,5–8,5	7,6	7,6	7,6
Сульфат-ион	40	50,5	48,4	52,3
Железо общее	115	118	117	130
СПАВ	0,1	0,12	0,14	0,16
	0,30	0,17	0,14	0,18

ЛИТЕРАТУРА

1. *Жмур Н.С.* Управление процессом и контроль результата очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: Луч, 1997. 172 с.
2. *Шилов И.А.* Экология: учеб. М.: Высш. шк., 1997. 512 с.
3. *Яковлев С.В., Ласков Ю.М.* Канализация. М.: Стройиздат, 1987. 319 с.

Поступила в редакцию 17 ноября 2008 г.

Alekhina O.V., Vervekina N.V., Berdnikova G.G., Pakhomo-va O.V. Tambov and its region wastewater refining depth's chemical rate. The wastewater of ОАО "Tambovvodokanal"(Tambov

and "Vodokanal" "Tambovregionteploenergo"(Uvarovo) from January to March 2008 analysis results are submitted. Water quality unavailability after biological treatment facilities is found out what impairs the environmental conditions and demands the instant decision.

Key words: wastewater, MPC rates, treatment facilities, eutrophication.

LITERATURE

1. *Zhmur N.S.* Process management and Control of the Result of Wastewater Treatment at sludge Contact Clarifiers. M.: Luch, 1997. 172 pp.
2. *Shilov I.A.* Ecology: Textbook. M.: Higher School, 1997. 512 pp.
3. *Yakovlev S.V., Laskov Yu.M.* Sewerage. M.: Stroyizdat, 1987. 319 pp.

УДК620.197.1

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ X18N10T В ХЛОРИСТОВОДОРОДНЫХ ИЗОПРОПАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

© Г.Г. Бердникова, О.В. Алехина, Н.В. Вerveкина, В.А. Лакоценко

Ключевые слова: неводные среды, защитное действие ингибитора, пассивное состояние.

Исследована коррозия стали X18N10T в 0,1 н солянокислых растворах как функция времени экспозиции образцов, температурных условий и добавки ионов окислительного типа. Аналогичные испытания были проведены в средах с заменой растворителя, в качестве которого был выбран изопропиловый спирт. В случае водного раствора хлороводорода изменяется влияние добавок на скорость коррозии. Подобные эффекты не проявляются в спиртовом растворе хлороводорода. Таким образом, природа растворителя играет существенную роль в коррозионном поведении нержавеющей стали, что должно учитываться при эксплуатации оборудования.

Согласно литературным данным [1, 2] хромникелевая сталь в солянокислых растворах является нестойкой, поскольку ионы Cl⁻ слишком агрессивны и нарушают пассивность сплава или, по крайней мере, препятствуют ее наступлению. Отмечается также, что возможна эксплуатация нержавеющей сталей в средах с низким содержанием хлорид-ионов.

В настоящей работе была исследована коррозия стали X18N10T в 0,1 н солянокислых растворах как функция времени экспозиции образцов, температурных условий и добавки ионов окислительного типа. Аналогичные испытания были проведены в средах с заменой растворителя, в качестве которого был выбран изопропиловый спирт.

Коррозионные потери стали X18N10T, определенные в 0,1 н солянокислом растворе при температуре

20 °С невысоки, что свидетельствует о растворении сплава преимущественно из пассивного состояния (табл. 1). Время экспозиции слабо влияет на скорость коррозии, следовательно, существенного нарушения пассивного состояния поверхности образцов, равно как и экранирования ее продуктами коррозии не наблюдается. Действительно, после испытаний образцы стали были покрыты слоем продуктов коррозии серого цвета, которые не оказывали значительного влияния на скорость растворения сплава, поскольку в противном случае наблюдалось бы изменение скорости коррозии в зависимости от степени заполнения поверхности образца продуктами растворения.

Коррозия носит неравномерный характер, что особенно ярко проявляется при длительной выдержке образцов в исследуемом растворе – в течение 120 и 240 часов.

Таблица 1

Скорость коррозии в водном и спиртовом растворе 0,1 н HCl без добавок

Среда	t , ч	$K_{\text{ср}}$, г/см ² ·ч	Состояние поверхности
0,1 н солянокислый раствор	2	$4,6 \cdot 10^{-6}$	Продукты коррозии серого цвета, легко удаляются. Коррозия протекает равномерно по всей поверхности электрода
	24	$3,2 \cdot 10^{-6}$	
	120	$6,8 \cdot 10^{-6}$	Продукты коррозии серого цвета, легко удаляются. Коррозия протекает неравномерно, присутствуют темные и светлые пятна
	240	$4,6 \cdot 10^{-6}$	
0,1 н изопропанольный раствор HCl	2	$1,7 \cdot 10^{-4}$	Продукты коррозии серого цвета, легко удаляются. Коррозия протекает равномерно по всей поверхности электрода
	24	$1,7 \cdot 10^{-4}$	
	120	$1,6 \cdot 10^{-4}$	Продукты коррозии серого цвета, легко удаляются. Коррозия протекает неравномерно, присутствуют темные и светлые пятна
	240	$5,5 \cdot 10^{-5}$	

Таблица 2

Скорость коррозии в водном и спиртовом растворе 0,1 н HCl с добавкой 8 ммоль/л CuCl₂

Среда	t , ч	$K_{\text{ср}}$, г/см ² ·ч	γ	Состояние поверхности
0,1 н солянокислый раствор + 8 ммоль/л CuCl ₂	2	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,38	Продукты коррозии серого цвета, легко удаляются. Коррозия протекает равномерно по всей поверхности электрода
	24	$6,4 \cdot 10^{-6}$	0,5	
	120	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,62	Продукты коррозии серого цвета, легко удаляются. Коррозия протекает неравномерно, присутствуют темные и светлые пятна
	240	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,22	
0,1 н изопропанольный раствор HCl + 8 ммоль/л CuCl ₂	2	$1,7 \cdot 10^{-4}$	1,0	Продукты коррозии серого цвета, легко удаляются. Коррозия протекает равномерно по всей поверхности электрода
	24	$1,3 \cdot 10^{-4}$	1,29	
	120	$9,8 \cdot 10^{-4}$	1,62	Продукты коррозии серого цвета, легко удаляются. Коррозия протекает неравномерно, присутствуют темные и светлые пятна. На поверхности наблюдаются многочисленные питтинги
	240	$6,5 \cdot 10^{-5}$	0,85	

Скорость коррозии стали X12N10T в спиртовой среде почти на 2 порядка превышает коррозионные потери в водной среде, что свидетельствует об активации стали в присутствии спирта, однако, в отличие от водной среды имеет место снижение скорости коррозии во времени.

Следует заметить, что изопропанольные растворы хлороводорода являются несколько агрессивнее не только аналогичных водных сред, но и, в соответствии с имеющимися в литературе данными [3], некоторых неводных растворов. В частности, в 0,5 М дихлорэтановом растворе хлороводорода скорость коррозии нержавеющей стали находится в пределах 10^{-6} – 10^{-4} г/см²·ч, в то время как в более разбавленных 0,1 М изопропанольных растворах HCl при комнатной температуре коррозионные потери хромоникелевой стали составляют $1,7 \cdot 10^{-4}$ г/см²·ч.

Заметим, что продукты коррозии на стали, полученные в изопропанольном растворе HCl, более прочно связаны с поверхностью металла. Очевидно, именно этот факт и обуславливает снижение коррозионных потерь во времени. Визуально продукты коррозии, образующиеся в неводной среде, немного темнее тех, что образуются на электродах в водном растворе хлороводорода. Как и в случае водных растворов HCl, коррозия стали X18N10T протекает неравномерно.

В качестве ингибиторов окислительного типа, повышающих скорость катодной реакции, выступают катионы повышенной валентности, нитриты и нитраты. Нами были исследованы добавки ионов окислителей Cu^{2+} и NO_3^- , вводимые в коррозионную среду в количестве 8 ммоль/л в отдельности и по 4 ммоль/л каждый в случае совместного их присутствия.

Добавка 8 ммоль CuCl₂ ускоряет коррозию стали в водной среде: коэффициент $\gamma = \frac{K_0}{K}$ во всех случаях меньше 1, что свидетельствует о стимулировании растворения (табл. 2).

Увеличение коррозионных потерь в водных солянокислых растворах в присутствии катионов Cu^{2+} вполне объяснимо: выделившаяся на поверхности сплава медь будет являться эффективным катодом и, следовательно, приводить к повышению скорости анодной реакции растворения сплава. Очевидно, главное условие, необходимое для эффективного защитного действия подобных добавок – выделение их в виде равномерных, хорошо сцепленных с поверхностью экранирующих слоев – в нашем случае не наблюдается. Последнее хорошо согласуется с литературными данными [4, 5].

Согласно гравиметрическим измерениям введение Cu^{2+} практически не влияет на коррозию стали X18N10T в 0,1 н изопропанольном растворе хлороводорода (γ близка к 1), за исключением экспозиции образцов на 120 часов, где имеет место незначительное торможение коррозионного процесса. Но этот вывод является формальным, поскольку имеет место питтинговая и язвенная коррозия соответственно при экспозиции образцов на 120 и 240 часов, что указывает на преимущественное растворение одного из компонентов сплава.

В табл. 3 приведены результаты коррозионных испытаний исследуемой стали в средах, с добавками нитрата натрия в количестве 8 ммоль/л. Известно [6, 7], что пассивируемость нержавеющей стали можно повысить с помощью неорганических нитратов, которые не только повышают интенсивность катодного процесса,

но и изменяют его механизм, а также влияют на анодное растворение сплава. В основе такого влияния лежит многостадийность их катодного восстановления, продукты которого могут вносить тот или иной вклад в изменение кинетики электродных реакций. Так, в частности, при катодном восстановлении NO_3^- потребляется выделяющийся в результате параллельного разряда ионов гидроксония атомарный водород, обладающий высокой восстановительной способностью, в результате образуются в приэлектродном слое гидразин и аммиак. Последние имеют щелочные свойства, а следовательно, повышая величину эффективного поверхностного pH, приводят к облагораживанию потенциала пассивации и полной пассивации поверхности сплава.

Анализ данных табл. 3 показывает, что при 20 °С в водной солянокислой среде с добавками нитрат-ионов массовые потери в среднем в 3 раза выше, чем в соответствующем фоновом растворе независимо от времени экспозиции. Следовательно, существенного накопления продуктов катодного восстановления, способных вызвать торможение катодного процесса, в данных условиях не наблюдается. Повышение скорости коррозии можно связать со способностью производных ам-

миака образовывать комплексы с ионами переходных металлов [8], образование которых может являться причиной ускорения анодной реакции.

В 0,1 н спиртовом растворе HCl добавки NO_3^- в количестве 8 ммоль/л (табл. 3) гораздо слабее стимулируют растворение стали X18H10T. В случае выдержки электродов в течение 120 часов потери массы образцов даже снижаются в 2 раза.

В литературных источниках [8–11] имеются сведения, что в системах, одновременно содержащих катионы меди (Cu^{2+}) и нитрат-анионы, выявлены эффекты, не присущие данным ионам в отдельности: скорость восстановления NO_3^- заметно увеличивается, а осадки электролитической меди обладают более высоким качеством. Таким образом, при совместном присутствии в растворе катионы Cu^{2+} и NO_3^- обнаруживают способность взаимно усиливать пассивирующие свойства друг друга. Результаты коррозионных испытаний настоящего исследования показывают, что при совместном присутствии добавок в количестве 4 ммоль/л каждая в 0,1 н водных растворах хлороводорода, как и в случае индивидуального введения ионов Cu^{2+} и NO_3^- происходит

Таблица 3

Скорость коррозии в водном и спиртовом растворе 0,1 н HCl с добавкой 8 ммоль/л NaNO_3

Среда	t , ч	$K_{\text{ср}}$, г/см ² ·ч	γ	Состояние поверхности
0,1 н солянокислый раствор + 8 ммоль/л NaNO_3	2	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,32	Продукты коррозии серого цвета, легко удаляются. Коррозия протекает равномерно по всей поверхности электрода
	24	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,20	
	120	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,37	Продукты коррозии серого цвета, легко удаляются. Коррозия протекает неравномерно, присутствуют темные и светлые пятна
	240	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,29	
0,1 н изопропанольный раствор HCl + 8 ммоль/л NaNO_3	2	$1,9 \cdot 10^{-4}$	0,87	Продукты коррозии серого цвета, легко удаляются. Коррозия протекает равномерно по всей поверхности электрода
	24	$1,7 \cdot 10^{-4}$	1,0	
	120	$8,0 \cdot 10^{-5}$	1,99	Продукты коррозии серого цвета, легко удаляются. Коррозия протекает неравномерно, присутствуют темные и светлые пятна
	240	$6,8 \cdot 10^{-5}$	0,80	

Таблица 4

Скорость коррозии в водном и спиртовом растворе 0,1 н HCl с добавкой 4 ммоль/л NaNO_3 и 4 ммоль/л CuCl_2

Среда	t , ч	$K_{\text{ср}}$, г/см ² ·ч	γ	Состояние поверхности
0,1 н солянокислый раствор + 4 ммоль/л CuCl_2 + 4 ммоль/л NaNO_3	2	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,34	Продукты коррозии серого цвета, легко удаляются. Коррозия протекает равномерно по всей поверхности электрода
	24	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,22	
	120	$2 \cdot 10^{-5}$	0,04	Продукты коррозии серого цвета, легко удаляются. Коррозия протекает неравномерно, присутствуют темные и светлые пятна
	240	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,28	
0,1 н изопропанольный раствор HCl + 4 ммоль/л CuCl_2 + 4 ммоль/л NaNO_3	2	$1,5 \cdot 10^{-4}$	1,14	Продукты коррозии серого цвета, легко удаляются. Коррозия протекает равномерно по всей поверхности электрода
	24	$1,5 \cdot 10^{-4}$	1,08	
	120	$1,4 \cdot 10^{-4}$	1,11	Продукты коррозии серого цвета, легко удаляются. Коррозия протекает неравномерно, присутствуют темные и светлые пятна
	240	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,41	

Таблица 5

Скорость коррозии в водном и изопропанольном растворе 0,1 н HCl при 40 °С. Время экспозиции – 2 часа

Среда	Добавка	$K_{\text{ср}}$, г/см ² ·ч	γ
Водный раствор		$2,7 \cdot 10^{-4}$	
	8 ммоль/л CuCl_2	$7,6 \cdot 10^{-5}$	3,58
	8 ммоль/л NaNO_3	$1,3 \cdot 10^{-4}$	2,04
	4 ммоль/л CuCl_2 + 4 ммоль/л NaNO_3	$5,3 \cdot 10^{-5}$	5,18
Изопропанольный раствор		$4,2 \cdot 10^{-4}$	
	8 ммоль/л CuCl_2	$7,0 \cdot 10^{-4}$	0,61
	8 ммоль/л NaNO_3	$4,2 \cdot 10^{-4}$	1,0
	4 ммоль/л CuCl_2 + 4 ммоль/л NaNO_3	$5,2 \cdot 10^{-4}$	0,80

стимуляция коррозии, причем даже более существенная, поскольку величины γ еще более снижаются. В случае замены растворителя на пропанол-2 вновь наблюдается отсутствие значительного влияния добавок на гравиметрические потери электрода. Исключение составляют 10-суточные испытания, по результатам которых происходит увеличение скорости коррозии в 2,4 раза по сравнению с фоновым раствором (табл. 4).

Часть коррозионных испытаний проводилась при повышенной температуре. Показано, что изменение температурных условий влияет на скорость растворения электрода из нержавеющей хромоникелевой стали в хлоридных растворах: в 0,1 н водном растворе HCl с повышением температуры от 20 до 40 °C она возрастает приблизительно в 60 раз, в то время как в изопропанольном растворе HCl той же концентрации увеличение коррозионных потерь составляло лишь 2,5 раза (табл. 5).

Отметим, что с повышением температуры до 40 °C изменяется характер влияния добавок NO_3^- и Cu^{2+} в водном растворе, содержащем 0,1 н HCl. Так, в частности, наблюдается стабильный эффект торможения гравиметрической скорости коррозии независимо от природы добавки, причем максимальный эффект имеет в случае применения медно-нитратной композиции. Следовательно, окислительное действие ионов, видимо, может проявляться лишь при повышенных температурах, способствующих превращению нитрат-ионов и осаждению меди на поверхности электродов.

Иначе выглядит картина влияния добавок окислительного типа на растворение стали X18H10T в изопропанольных растворах HCl, поскольку последние либо вообще не влияют на коррозионный процесс (в случае NO_3^-), либо несколько стимулируют разрушение образца.

В этих условиях коррозия является неравномерной в случае присутствия в растворе нитрат-ионов и медно-нитратной композиции и носит подобный характер независимо от природы исследуемого растворителя.

Таким образом, коррозионные испытания показали, что в случае водного раствора хлороводорода изменяется влияние добавок на скорость коррозии, поскольку стимулирование потерь стального образца сменяется на ингибирование. Подобные эффекты не проявляются в спиртовом растворе хлороводорода. Следовательно, природа растворителя играет существенную роль в коррозионном поведении нержавеющей стали, что должно учитываться при эксплуатации оборудования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Структура и коррозия металлов и сплавов / под ред. Е.А. Ульянина. М.: Metallurgy, 1989. 400 с.
2. Улиг Г., Реви Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Л.: Химия, 1989. 456 с.
3. Горохов С.В., Кофтык В.А., Родин Н.Н., Ламбрев В.Г. // Защита металлов. 1987. Т. 23. № 3. С. 473–477.
4. Браун Е.В., Савельев М.И., Кругликов С.С. // Защита металлов. 1988. Т. 24. № 2. С. 305–307.
5. Браун Е.В., Ярлыков М.М., Кругликов С.С., Головацкая О.В., Черкасов М.Ю. // Защита металлов. 1990. Т. 26. № 3. С. 475–478.
6. Игнатенко В.Э., Маршаков А.И. // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 4. С. 357–363.
7. Филимонов Е.В., Щербakov А.И. // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 6. С. 598–602.
8. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. Л.: Химия, 1990. 698 с.
9. Антропов Л.И., Донченко М.И., Матрониук Т.И. // Защита металлов. 1984. Т. 20. № 1. С. 32.
10. Браун Е.В., Ярлыков М.М., Кругликов С.С., Головацкая О.В., Черкасов М.Ю. // Защита металлов. 1990. Т. 26. № 3. С. 475–478.
11. Гуревич Ю.А., Донченко М.И., Матрониук Т.И. // Электрохимия. 1989. Т. 25. № 5. С. 784–786.

Поступила в редакцию 16 ноября 2008 г.

Berdnikova G.G., Alekhina O.V., Vervekina N.V., Lakotsenko V.A. Stainless steel corrosion behavior in hydrogen chloride isopropanol solutions. Stainless steel corrosion in hydrochloric acid solutions has been studied as time function of samples exposition, temperature conditions and addition of oxidizing ions. Analogical tests have been carried out in media with another solvent (isopropyl alcohol). It is shown that nature of solvent substantially influences the stainless steel corrosion behavior, what should be taken into account in equipment operation.

Key words: nonaqueous media, inhibitor protective action, passive mode.

LITERATURE

1. Structure and Corrosion of Metals and Alloys / Edited by E.A. Ulyanin. M.: Metallurgy, 1989. 400 pp.
2. Ulig G., Revi R.U. Corrosion and fight against it. Introduction to corrosion science and technology. L.: Khimiya, 1989. 456 pp.
3. Gorokhov S.V., Koftyuk V.A., Rodin N.N., Lambrev V.G. // Protection of metals. 1987. V. 23. № 3. P. 473–477.
4. Brown E.V., Saveleyev M.I., Kruglikov S.S. // Protection of metals. 1988. V. 24. № 2. P. 305–307.
5. Brown E.V., Saveleyev M.I., Kruglikov S.S., Golovatskaya O.V., Cherkasov M.Yu. // Protection of metals. 1990. V. 26. № 3. P. 475–478.
6. Ignatenko V.E., Marshakov A.I. // Protection of metals. 1994. V. 30. № 4. P. 357–363.
7. Filimonov E.V., Shcherbakov A.I. // Protection of metals. 2001. V. 37. № 6. P. 598–602.
8. Grinberg A.A. Introduction to chemistry of complex compounds. L.: Khimiya, 1990. 698 pp.
9. Antropov L.I., Donchenko M.I., Matronyuk T.I. // Protection of metals. 1984. V. 20. № 1. P. 32.
10. Brown E.V., Yarlykov M.M., Kruglikov S.S., Golovatskaya O.V., Cherkasov M.Yu. // Protection of metals. 1990. V. 26. № 3. P. 475–478.
11. Gurevich Yu.A., Donchenko M.I., Matronyuk T.I. // Electrochemistry. 1989. V. 25. № 5. P. 784–786.