

The article describes a new analytical method of determining of fields of tension and the formation of microcracks that could lead to the destruction of the integrity of the metal.

УДК 628.162

Романовский В.И., Жилинский В.В., Бессонова Ю.Н.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КОРРОЗИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ К ДЕЗИНФИЦИРУЮЩИМ РАСТВОРАМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Введение. Дезинфекция водозаборных сооружений и сооружений водоснабжения представляет собой комплекс мероприятий, направленных на уничтожение возбудителей инфекционных заболеваний.

На сегодняшний день во всем мире в системах водоподготовки наибольшее распространение нашли хлорсодержащие вещества: сжиженный хлор, диоксид хлора, гипохлорит натрия или кальция, хлорная известь и другие, под действием которых микроорганизмы и вирусы, находящиеся в воде, погибают в результате окисления веществ, входящих в состав протоплазмы клеток. Однако использование хлорсодержащих дезинфицирующих растворов сопряжено с рядом недостатков, таких как долгое время обработки (до 24 часов и выше), недостаточная эффективность, необходимость утилизации отработанных растворов, высокий износ металлических частей (трубы, запорная арматура) вследствие использования высоких концентраций активного хлора, которые на практике зачастую превышают рекомендуемые в десятки раз. С целью устранения перечисленных недостатков предлагается использовать озон [1] для дезинфекции внутренней поверхности водозаборных сооружений и сооружений водоснабжения. Озон является наиболее сильным окислительным и дезинфицирующим средством, применяемым при подготовке питьевой воды [2]. Присутствие озона интенсивно повышает окисление загрязняющих органических веществ. Озон улучшает также процессы коагулирования коллоидных веществ в воде и улучшает ее органолептические показатели (цвет, запах, вкус). Механизм обеззараживания озоном основан на его способности инактивировать энзимы (сложные органические вещества белковой природы), содержащиеся в животных и растительных организмах. Патогенные микроорганизмы уничтожаются озоном в 15–20 раз, а спорные формы бактерий – в 300–600 раз быстрее, чем хлором [3]. Время полураспада озона составляет менее 20 минут.

При разработке технологии использования озона для дезинфекции водопроводных сетей и сооружений следует провести сравнительный анализ коррозионной устойчивости углеродистых сталей к хлорсодержащим дезинфицирующим растворам и растворам озона в воде, исследовать растворимость озона в воде по высоте столба жидкости, провести исследования по эффективности дезинфекции исследуемых растворов в сравнимых условиях, а также провести технико-экономическое обоснование использования разрабатываемой технологии.

Цель представленной работы – сравнительный анализ коррозионной устойчивости углеродистых сталей к хлорсодержащим дезинфицирующим растворам и к насыщенному раствору озона в воде.

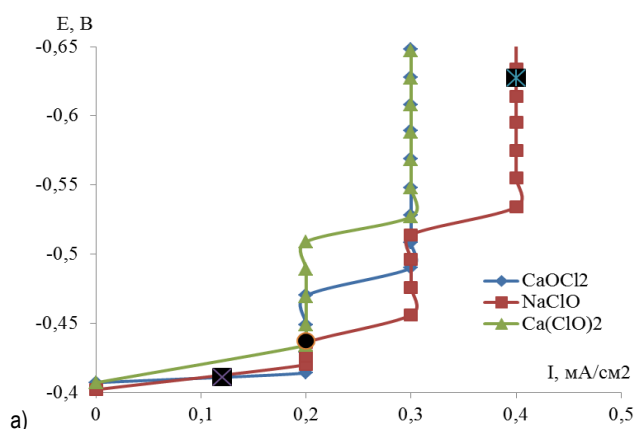
Методы и приборы. Коррозионные исследования проводили с помощью метода контактных токов (метод Ромельфельда). При определении коррозионной активности дезинфицирующих растворов электрохимическим методом снимали потенциостатические поляризационные кривые для сталей с помощью потенциостата марки ПИ-50-1.1 и программатора ПР-8. Исследуемые концентрации хлорсодержащих

дезинфицирующих растворов: 50, 100 и 150 мг/л активного хлора. Для генерации озона использовался экспериментальный каскадный турбо-озонатор белорусского производства фирмы ООО «Ровалант-СпецСервис» [4, 5]. Параметры работы генератора озона: концентрация озона в газовой смеси на выходе составляет 2,7 г/м³, расход газовой смеси на выходе – 13,2 л/мин. Для коррозионных испытаний использовались пластинки из углеродистых сталей марок сталь 20 и Ст3, зарубежные аналоги Ст20 и St37-3 соответственно. Данные виды сталей используются для изготовления трубопроводов, фильтров скважин, иногда для изготовления обсадных труб.

Коррозионный потенциал стали в исследованной воде устанавливался в течение 5 суток для хлорированной воды и в течение 1 часа для озонированной воды. Все потенциалы измерялись относительно насыщенного хлор-серебряного электрода сравнения и пересчитывались в шкалу стандартного водородного потенциала. Температура коррозионных испытаний составляла 25 °С.

Согласно методу контактных токов, установившийся коррозионный потенциал системы «сталь – раствор» определяет ток коррозии на катодной поляризационной кривой стали в исследуемом растворе (рис. 1–3), исходя из того, что установившийся за время коррозии потенциал системы характеризует только коррозионный ток восстановления окислителя (активного хлора или озона).

Из рисунков 1 и 2, а следует, что в растворах активного хлора наблюдается катодный контроль процесса растворения сталей марок сталь 20 и Ст3. При увеличении концентрации активного хлора со 100 до 150 мг/л для всех исследуемых хлорирующих агентов наблюдается изменение кинетики коррозионного процесса с диффузионной на электрохимическую. Это в первую очередь связано с увеличением концентрации окислителей в растворе.



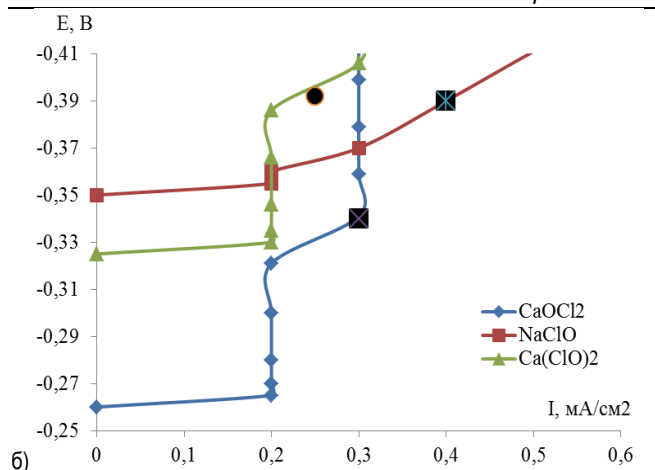
Романовский В.И., старший преподаватель Белорусского государственного технологического университета.

Жилинский В.В., доцент Белорусского государственного технологического университета.

Беларусь, БГТУ, 220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а.

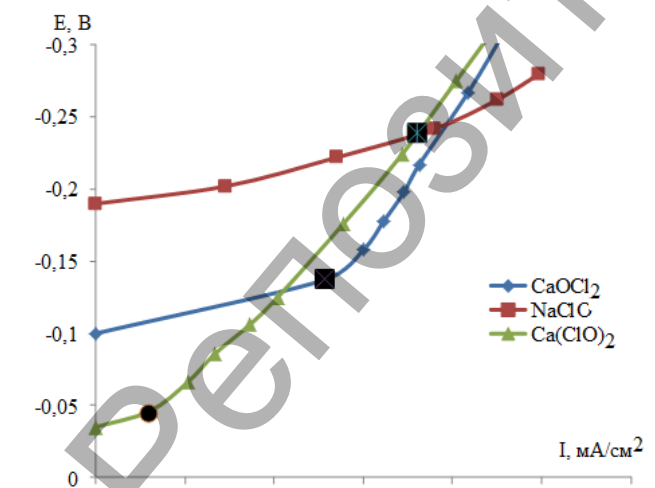
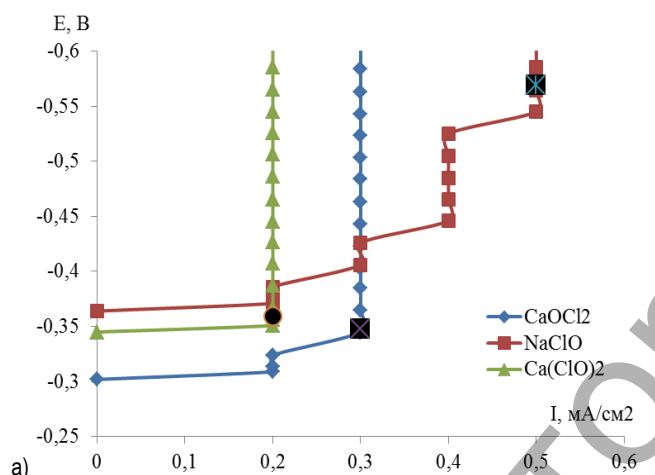
Бессонова Ю.Н., начальник службы по нормированию и энергосбережению ГП «Минрайтеплосеть».

Беларусь, Минская область, Минский район, г. Заславль, Советская улица, 13а.



а) – концентрация активного хлора 50 мг/л; б) – концентрация активного хлора 150 мг/л

Рисунок 1 – Катодные поляризационные кривые стали Ст3 в хлорсодержащих дезинфицирующих растворах с указанием коррозионных потенциалов



а) – концентрация активного хлора 50 мг/л; б) – концентрация активного хлора 150 мг/л

Рисунок 2 – Катодные поляризационные кривые стали 20 в хлорсодержащих дезинфицирующих растворах с указанием коррозионных потенциалов

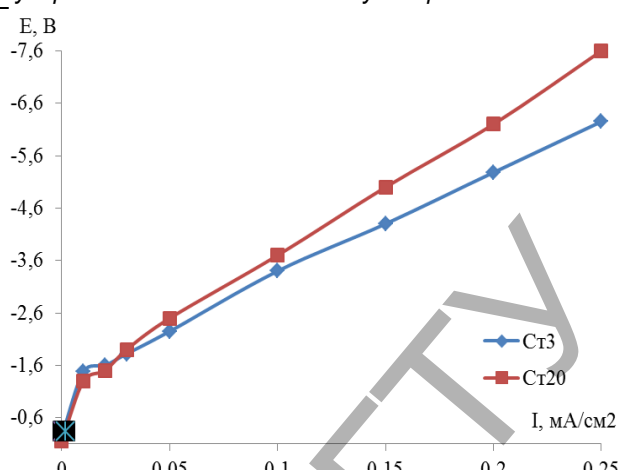


Рисунок 3 – Катодные поляризационные кривые исследуемых сталей в насыщенном озоне воде с указанием коррозионных потенциалов

Наибольшее значение токов коррозии сталей марок сталь 20 и Ст3 наблюдаются в растворах гипохлорита натрия, что обусловлено известным [6, 7] ингибирующим действием на процесс коррозии ионов кальция в растворах хлорной извести и гипохлорита кальция.

Для определения группы стойкости металла по отношению к дезинфицирующим растворам был рассчитан весовой показатель коррозии (K_m , г/м²·ч) и глубинный (K , мм/год), который характеризует равномерную коррозию и соответствует уменьшению толщины металла вследствие годовой коррозии [8].

По величине глубинного показателя коррозии определяли группу и балл стойкости металлов в данной агрессивной среде [9].

Результаты расчетов приведены в таблице 1 и таблице 2.

Как и в исследованиях, проведенных весовым методом [10], значения весового и глубинного показателей для стали Ст3 ниже, чем для стали 20, т. е. с увеличением содержания углерода в железе наблюдается ускорение его коррозии. Это объясняется тем, что процесс коррозии в нейтральных и щелочных средах обычно контролируется процессом кислородной деполаризации, скорость которого растет с увеличением площади катодных участков на поверхности металла. Таким катодным участком для углеродистых сплавов является цементит, количество которого в стали увеличивается с ростом концентрации углерода.

Как видно из табл. 3 и табл. 4 глубинный и весовой показатели коррозии в насыщенном растворе озона для сталей марок Ст3 и стали 20 соизмеримы. При этом для стали 20 и весовой, и глубинный показатели коррозии насыщенного раствора озона ниже, чем для растворов гипохлорита натрия, и находятся в средних значениях показателей для растворов гипохлорита кальция и хлорной извести. И если учитывать, что время распада озона не превышает 30 минут, то его использование для дезинфекции сооружений водозабора и водоснабжения существенно уменьшит коррозионную нагрузку на стальные поверхности. Для стали Ст3 весовой и глубинный показатели коррозии насыщенного раствора озона незначительно ниже, чем показатели коррозии для хлорсодержащих дезинфицирующих растворов.

Среди хлорсодержащих дезинфицирующих растворов наиболее коррозионно-активными являются растворы гипохлорита натрия. Весовой и глубинный показатели коррозии для них в 1,5–2 раза больше, чем таковые для гипохлорита кальция и хлорной извести для стали Ст3. Наименьшее значение весовых показателей коррозии при воздействии на сталь 20 наблюдается для раствора хлорной извести с концентрацией 100 мг/л, которые в 2,5–14,5 раз меньше, чем для остальных исследуемых растворов хлорсодержащих дезинфицирующих растворов. В данном случае наиболее вероятно наблюдается пассивация металла за счет образования на его поверхности пленки оксидов железа и малорастворимого CaCO₃. При этом эффекту пассивации способствует только определенная концентрация окислителей. Повышение концентрации активного хлора до 150 мг/л (раствор хлорной извести) способствует увеличению весового показателя коррозии для стали 20 и выходу металла из пассивного состояния.

Таблица 1 – Глубинный и весовой показатели коррозии углеродистой стали Ст3 в дезинфицирующих растворах

Наименование раствора		$i_{корр}$ мА/см ²	K_m , г/(м ² ·ч)	K_r , мм/год	Группа стойкости	Балл стойкости
Р-р NaClO	50 мг/дм ³	0,4	4,18	4,69	Малостойкие	8
	100 мг/дм ³	0,3	3,14	3,52	Малостойкие	8
	150 мг/дм ³	0,4	4,18	4,69	Малостойкие	8
Р-р Ca(ClO) ₂	50 мг/дм ³	0,2	2,09	2,35	Малостойкие	8
	100 мг/дм ³	0,25	2,61	2,93	Малостойкие	8
	150 мг/дм ³	0,25	2,61	2,93	Малостойкие	8
Р-р хлорной извести	50 мг/дм ³	0,12	1,25	1,41	Малостойкие	8
	100 мг/дм ³	0,2	2,09	2,35	Малостойкие	8
	150 мг/дм ³	0,2	2,09	2,35	Малостойкие	8
Насыщенный раствор озона		0,08	0,94	1,06	Малостойкие	8

Таблица 2 – Глубинный и весовой показатели коррозии углеродистой стали 20 в дезинфицирующих растворах

Наименование раствора		$i_{корр}$ мА/см ²	K_m , г/(м ² ·ч)	K_r , мм/год	Группа стойкости	Балл стойкости
Р-р NaClO	50 мг/дм ³	0,5	5,23	5,87	Малостойкие	8
	100 мг/дм ³	0,4	4,18	4,69	Малостойкие	8
	150 мг/дм ³	0,72	7,52	8,45	Малостойкие	8
Р-р Ca(ClO) ₂	50 мг/дм ³	0,2	2,09	2,35	Малостойкие	8
	100 мг/дм ³	0,4	4,18	4,69	Малостойкие	8
	150 мг/дм ³	0,12	1,25	1,41	Малостойкие	8
Р-р хлорной извести	50 мг/дм ³	0,3	3,14	3,52	Малостойкие	8
	100 мг/дм ³	0,05	0,52	0,59	Пониженностойкие	7
	150 мг/дм ³	0,512	5,35	6,01	Малостойкие	8
Насыщенный раствор озона		0,19	1,99	2,23	Малостойкие	8

Заключение. Электрохимический метод исследования коррозионной системы «сталь – хлорированная и озонированная вода» показал, что при малых концентрациях активного хлора коррозия стали контролируется процессом диффузии окислителя (катодный контроль). Анализируя полученные экспериментальные данные, следует отметить, что присутствие в воде все хлорирующих агентов и озона снижает коррозионную стойкость исследуемых марок стали 20 и Ст3 до малостойкой, что согласуется с прямыми исследованиями коррозии (весовой метод) [10]. Необходимо отметить, что рассчитанные показатели коррозии сталей в растворах гипохлорита кальция и хлорной извести в 2 раза меньше, чем показатели коррозии сталей в растворах гипохлорита натрия. Введение ионов кальция оказывает ингибирующее действие на процесс коррозии путем образования на поверхности металла пленки труднорастворимых соединений, которая затрудняет доступ окислителя.

Вместе с тем использование озона в питьевой воде оказывает пассивирующий эффект на поверхность стали Ст20 и, особенно Ст3, за счет образования плотной оксидной пленки на поверхности металла. Следует отметить, что время обработки сооружений и трубопроводов с использованием озона не превышает 15–20 мин, при этом весовой показатель коррозии для стали 20 составит 2,2 г/м², а дезинфекция хлорсодержащими растворами может длиться от 8 до 24 часов, и при этом весовой показатель коррозии будет равен 10,6 г/м² для раствора хлорной извести с концентрацией активного хлора 100 мг/дм³. Таким образом, можно сделать вывод, что использование растворенного озона помимо более эффективного результата дезинфекции будет вызывать меньшую коррозию стальных материалов водозаборных скважин.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Romanovski, V.I. Ozone disinfection of water intake wells and pipelines of drinking water supply systems / V.I. Ramanouski, A. D.

Guřinovich, Yu. N. Chaika, P. Vavzhenyuk // Proceedings of BSTU. Chemistry and technology of inorganic substances. – 2013. – № 3. – P. 51–56.

2. Драгинский, В.Л. Озонирование в процессах очистки воды / В.Л. Драгинский, Л.П. Алексеева, В.Г. Самойлович; под ред. В.Л. Драгинского. – М.: ДеЛи принт, 2007. – 400 с.
3. Орлов, В.А. Озонирование воды. – М.: Стройиздат, 1984. – 88 с.
4. Генератор озона: пат. 1991 Беларусь / С.М. Дмитриев, М.П. Кондратьев; заявлено 15.03.1982; опубликовано 15.05.1982 // Бюл. № 3. Приоритет 30.06.2005.
5. Hurynovich, A.D. Analiza efektywności kaskadowego generatora ozonu / A.D. Hurynovich, V.I. Romanovski, P. Wawrzeniuk // *Economia i Źródło*. – 2013. – № 1(44). – S. 156–164.
6. Улиг, Г.Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Г.Г. Улиг, Р.У. Ревы; пер. с англ.; под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.
7. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, А.В. Хорошилов, Г.М. Флорианович; под ред. И.В. Семеновой. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 376 с.
8. Кульский, Л.А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды: в 2 томах / Л.А. Кульский [и др.]. – Киев: Наукова думка, 1980. – Т. 2. – 528 с.
9. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости: ГОСТ 9.908-85. Введ. 01.01.87. – Минск: Госкомитет по стандартизации, 1989. – 32 с.
10. Романовский, В.И. Коррозионная устойчивость углеродистых сталей к дезинфицирующим растворам / В.И. Романовский, Ю.Н. Чайка // Труды БГТУ. – 2014. – № 3 (167): Химия и технология неорган. в-в. – С. 47–50.

Материал поступил в редакцию 03.03.2017

ROMANOVSKIJ V.I., ZILINA V.V., BESSONOV Yu.N. The comparative analysis of corrosion stability carbonaceous stalya to disinfecting solutions by the electrochemical method

The comparative analysis of corrosion activity of chlorine-containing disinfecting solutions, such as sodium hypochlorite, hypochlorite of calcium and chloric lime, and also saturated solution of ozone in water to carbonaceous stalyam of brand steel 20 and Ст3 is presented in article. For definition of group of firmness of metal in relation to solution of different concentration the deep and weight indicator of corrosion has been calculated. The physical and chemical processes happening on the surface of metal in the processed environments are described.