

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-7-42-46

УДК (UDC) 620.193

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОРРОЗИОННО-АГРЕССИВНЫХ АТМОСФЕР ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЛЕТУЧИХ ИНГИБИТОРОВ*

© **Владимир Ильич Вигдорович^{1,2}, Людмила Евгеньевна Цыганкова³,
Евгения Юрьевна Шель², Наталья Владимировна Шель²,
Лариса Геннадьевна Князева¹, Андрей Валерьевич Дорохов¹,
Александр Алексеевич Урядников³**

¹ Всероссийский НИИ использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, г. Тамбов, Россия;
e-mail: vits21@mail.ru

² Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, Россия.

³ Тамбовский государственный университет имени Г. Р. Державина, г. Тамбов, Россия.

Статья поступила 14 ноября 2017 г.

Предложен способ моделирования агрессивных атмосфер, необходимых для проведения испытаний в коррозионных средах, максимально приближенных к натурным. Способ позволяет моделировать воздушные атмосферы, содержащие газообразные стимуляторы коррозии (СК) как микрокомпоненты воздуха. Содержание СК в таких атмосферах (как раздельно, так и совместно) можно задавать и поддерживать на неизменном уровне в широких пределах как угодно долго. Метод базируется на учете уравнения Генри, характеризующего концентрацию растворенного газа в жидкой фазе как функцию его парциального давления в равновесной с ней газовой среде, и растворимости СК в воде в рассматриваемых условиях. Он прост в исполнении и не требует длительной специальной подготовки. Исследовали следующие СК: NH₃, CO₂ и H₂S. Представлены экспериментальные результаты, характеризующие скорость коррозии углеродистой стали Ст3 и меди в присутствии в воздушной атмосфере одного или нескольких СК, а также данные по эффективности ряда летучих ингибиторов серии «ИФХАН».

Ключевые слова: способ; атмосфера; моделирование; стимуляторы коррозии; летучие ингибиторы; сталь; медь.

MODELING OF CORROSIVE ATMOSPHERES FOR EVALUATION OF THE EFFICIENCY OF VOLATILE INHIBITORS

© **Vladimir I. Vigdorovich^{1,2}, Ludmila E. Tsygankova³, Evgeniya Yu. Shel², Nataliya V. Shel², Larisa G. Knyazeva¹, Andrey V. Dorokhov¹, Aleksandr A. Uryadnikov³**

¹ All-Russian Scientific Research Institute for the Use of Machinery and Petroleum Products in Agriculture, Tambov, Russia;
e-mail: vits21@mail.ru

² Tambov State Technical University, Tambov, Russia.

³ G. R. Derzhavin State University, Tambov, Russia.

Submitted November 14, 2017.

A method of modeling aggressive atmospheres used for different tests in corrosive environments close as possible to actual full-scale conditions is proposed. The method provides simulation of air atmospheres containing gaseous corrosion stimulants (CS) as microcomponents of air. The content of SCs in such atmospheres (both separately and together) can be set and maintained at an unchanged level within a wide range for as long as desired. The method is based on Henry's equation characterizing concentration of the gas dissolved in a liquid phase as a function of the gas partial pressure in the equilibrium gas medium with allowance for the solubility of the corrosion stimulants in water in conditions under consideration. The procedure is easy to use and does not require long special training. Samples of corrosion stimulants NH₃, CO₂, and H₂S are considered. Experimental results characterizing the corrosion rate of St3 carbon steel and copper with one or several CS simultaneously present in air atmosphere, as well as data on the efficiency of volatile inhibitors of "IFHAN" series under similar conditions are presented.

Keywords: method; atmosphere; modeling; corrosion stimulators; volatile inhibitors; steel; copper.

* Исследование выполнено при финансировании РНФ (проект № 18-16-00006).

Атмосферная коррозия металлов и сплавов часто протекает при наличии в воздухе стимуляторов коррозии (СК) (помимо кислорода), которыми могут выступать микрокомпоненты воздушной среды, в частности, SO_2 , H_2S , CO_2 , NH_3 . Они присутствуют в атмосфере вследствие, например, технологических процессов переработки сульфидов металлов (SO_2 и H_2S), работы животноводческих комплексов (NH_3 , CO_2 , H_2S). Причем по нормативам допустимые концентрации сероводорода и аммиака могут достигать 10 и 20 мг/м³ (концентрация CO_2 не нормируется) [1, 2].

Это приводит к высокой коррозионной агрессивности воздушной среды, особенно если относительная влажность воздуха (H) близка к 100 % [3]. Так, в присутствии в воздухе 0,3 % об. CO_2 ($H = 100 \%$) скорость общей коррозии углеродистой стали Ст3 составляет 0,64 и 0,12 г/(м² · ч) в результате 240 и 530 ч воздействия среды соответственно. При замене CO_2 на H_2S (20 мг/м³) скорость снижается, оставаясь тем не менее значительной (0,03 и 0,02 г/(м² · ч) за те же промежутки времени коррозионного воздействия). Скорость коррозии меди в присутствии аммиака (30 мг/м³) составляет 0,05 г/(м² · ч) (за 240 ч воздействия) [4].

Совместное действие нескольких СК (например CO_2 и H_2S) приводит к тому, что на поверхности металла могут наблюдаться локальные поражения в виде пятингов (скорость коррозии стали Ст3 достигает 0,073 г/(м² · ч)), а скорость поражения меди возрастает в 3–4 раза.

Задача металлов от атмосферного воздействия достигается использованием летучих ингибиторов коррозии (ЛИК). Однако для предварительной лабораторной оценки их эффективности необходимо моделирование соответствующих условий протекания коррозии, так как присутствие ЛИК может вызывать и существенные негативные последствия [5].

Цель работы — разработка способа моделирования воздушной атмосферы, содержащей заданную равновесную концентрацию СК при 100 %-й относительной влажности.

Использовали закон Генри, из которого следует

$$C_i = \text{Hg}(p_i/p_0), \quad (1)$$

где C_i — концентрация растворенного в воде i -го СК; p_i и p_0 — парциальное давление i -го СК в газовой фазе и общее давление в системе (принимали равным $1,013 \cdot 10^5$ Па); Hg — константа Генри.

В табл. 1 приведены данные по влиянию температуры на растворимость в воде исследуемых стимуляторов атмосферной коррозии металлов

(величина их парциального давления составляла $1,013 \cdot 10^5$ Па) [6].

Пусть вещество — i -й компонент воздуха — эффективный СК. При этом объем герметичной емкости для коррозионных испытаний — V_0 , растворимость i -го СК в воде — q , удельная (приведенная к единице объема герметичной емкости) масса рассматриваемого СК в газовой фазе — m_0 (объемы выражены в м³, массы — в г). Тогда общая масса m_1 в газовой фазе емкости

$$m_1 = m_0(V_0 - V_1), \quad (2)$$

где V_1 — объем иных составляющих в емкости, необходимых для коррозионных испытаний.

В основную емкость V_0 установим дополнительную емкость V_2 , заполненную водой (объем V_2 учтен в V_1). В этом случае при парциальном давлении i -го СК $\sim 10^5$ Па его масса в жидкой водной фазе составит

$$m_2 = 10^{-4}qV_2.$$

Для i -го СК при его заданной равновесной концентрации число моль

$$n_{\text{р.ф}} = m_1(V_0 - V_1)/M,$$

где M — молярная масса i -го СК.

Молярный объем V_m газов при заданной температуре $T = 293$ К рассчитывали с использованием уравнения Менделеева – Клапейрона

$$p_{\Sigma}V_m = nRT,$$

где p_{Σ} — суммарное давление газов, входящих в состав воздуха; n — количество их моль; R — универсальная газовая постоянная.

Пусть $p_{\Sigma} = 10^5$ Па, а $n = 1$, тогда

$$V_m = RT/p = 0,024 \text{ м}^3.$$

Суммарное количество моль всех компонентов воздуха, находящихся в газовой фазе, составит

$$n_{\Sigma} = (V_0 - V_1)/0,024.$$

Таблица 1. Растворимость СК, г

| СК | Temperatura, °C | | | | |
|----------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 |
| NH_3 | 89,5 | 65,1 | 53,1 | 44,0 | — |
| CO_2 | 0,335 | 0,232 | 0,169 | 0,125 | 0,097 |
| H_2S | 0,707 | 0,511 | 0,385 | 0,298 | 0,236 |
| SO_2 | 22,8 | 16,2 | 11,3 | 7,8 | 5,4 |

Число моль i -го СК в газовой фазе

$$n_{\text{в}} = m_1(V_0 - V_1)/M.$$

Тогда для $n_{\text{в}}/n_{\Sigma}$ имеем

$$n_{\text{в}}/n_{\Sigma} = 0,024m_0/M.$$

Учтем, что

$$p_1/p_0 = n_{\text{в}}/n_{\Sigma}.$$

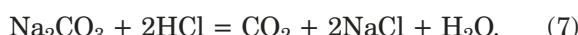
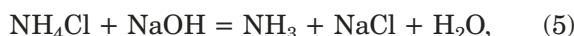
Масса i -го СК в газовой смеси (равновесное состояние) составит

$$m_3 = 2,4 \cdot 10^{-6}V_1qm_0/M. \quad (3)$$

Суммарную равновесную массу i -го СК в системе m_{Σ} находим суммированием (2) и (3):

$$m_{\Sigma} = m_0(V_0 - V_1) + 2,4 \cdot 10^{-6}V_1qm_0/M. \quad (4)$$

Зная m_{Σ} , ее легко синтезировать непосредственно в рассматриваемой системе, осуществив для получения каждого СК соответствующие реакции. В частности для NH_3 , CO_2 и H_2S они имеют вид:



Учитывая необходимую суммарную массу NH_3 , H_2S или CO_2 , по уравнениям (5) – (7) можно рассчитать количества исходных реагентов, вводимых в дополнительную емкость с водой.

Уравнения (1) – (3) позволяют моделировать атмосферу практически с любым СК в виде микросоставляющей воздуха. Достаточно лишь знать его растворимость в воде хотя бы при одном значении парциального давления вещества.

Далее при расчете в качестве СК использовали аммиак. Объем применяемой герметичной емкости — эксикатора — выбирали таким, чтобы после введения испытуемых образцов металлов и дополнительных емкостей с водой и летучим ингибитором ($V_{\text{емк}} \approx 15 - 20 \text{ см}^3$) объем газового пространства составлял $0,007 \text{ м}^3$. Расчет проводили при температуре 20°C (293 К) и суммарном давлении газов в эксикаторе 10^5 Па .

Величина $q(\text{NH}_3)_{20}$ составляет 53,1 г (см. табл. 1). Равновесная концентрация аммиака — $0,020 \text{ г}/\text{м}^3$, что соответствует его предельно допустимой концентрации в атмосфере животноводческих комплексов [1]. Объем воды в дополнительной емкости, поглощающей NH_3 , — $0,0005 \text{ м}^3$.

Массы аммиака в газовой $m(\text{NH}_3)_{\text{г.ф}}$ и водной $m(\text{NH}_3)_{\text{в.ф}}$ фазах (после перехода его части в газовое пространство и установления равновесия при $p(\text{NH}_3) = 10^5 \text{ Па}$) составят

$$m(\text{NH}_3)_{\text{г.ф}} = 0,02 \cdot 0,007 = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ г},$$

$$m(\text{NH}_3)_{\text{в.ф}} = 53,1 \cdot 5 = 265,5 \text{ г.}$$

Число моль аммиака в газовой фазе $n(\text{NH}_3)_{\text{г.ф}}$ после достижения равновесия

$$n(\text{NH}_3)_{\text{г.ф}} = 1,4 \cdot 10^{-4}/17 = 8,2 \cdot 10^{-6} \text{ моль.}$$

Молярный объем аммиака при рассматриваемых условиях равен $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Очевидно, что суммарное количество моль газов в паровой фазе эксикатора

$$n_{\Sigma,\text{г.ф}} = 7 \cdot 10^{-3}/2,4 \cdot 10^{-2} \approx 0,29 \text{ моль.}$$

Тогда отношение $n(\text{NH}_3)_{\text{г.ф}}/n_{\Sigma,\text{г.ф}}$ близко к $2,8 \cdot 10^{-5}$.

Необходимая масса аммиака в водной фазе $m(\text{NH}_3)_{\text{в.ф}}$ и его суммарная масса в системе $m(\text{NH}_3)_{\Sigma}$ составят

$$m(\text{NH}_3)_{\text{в.ф}} = 265,5 \cdot 2,8 \cdot 10^{-5} = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ г},$$

$$m(\text{NH}_3)_{\Sigma} = 1,4 \cdot 10^{-4} + 7,4 \cdot 10^{-3} \approx 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$$

Используя уравнение (6), рассчитывали необходимые массы NH_4Cl и NaOH , которые нужно ввести в водную fazу дополнительной емкости, чтобы синтезировать заданное количество аммиака. Так как расход исходных реагентов и получаемого вещества находится в соотношении моль на моль, требуемые массы хлорида аммония и гидроксида натрия составят $\sim 2,4 \cdot 10^{-2}$ и $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ г}$ соответственно.

Аналогично проводят расчеты и для других СК. При этом постулируется, что реакции (5) – (7) и любые другие, используемые для синтеза газов, протекают до конца.

Создав необходимую атмосферу в эксикаторе, проводили коррозионные испытания, для чего в герметичной емкости на капроновых нитях предварительно подвешивали заранее подготовленные и взвешенные металлические образцы. Затем устанавливали дополнительную емкость с водой или с ЛИК (в случае оценки их эффективности). ЛИК могут быть в виде жидкости или порошка с малым давлением насыщенного пара (в нашем случае $\sim 0,133 \text{ Па}$). Эксикатор закрывали притертой крышкой, которую герметизировали вакуумной смазкой либо любым другим подходящим герметиком.

Спустя заданное время испытуемые образцы извлекали, освобождали от продуктов коррозии,

сушили и взвешивали. Затем рассчитывали общую скорость коррозии металла [4, 5].

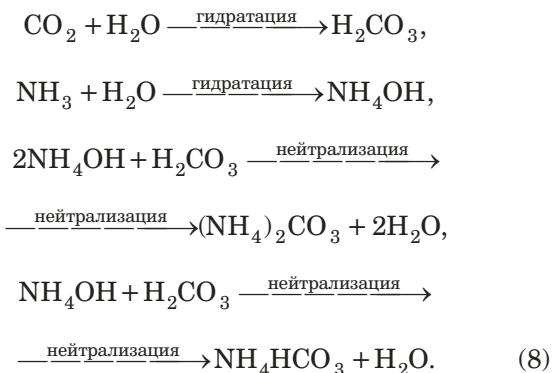
В табл. 2 представлены результаты оценки защиты от коррозии углеродистой стали Ст3 в присутствии ЛИК ИФХАН-112 и ИФХАН-118 в воздушных атмосферах ($H = 100 \%$, $T = 20^\circ\text{C}$), содержащих заданные концентрации СК: CO_2 — 0,3 % об., NH_3 и H_2S — 0,03 и 0,02 мг/л.

Защитное действие ЛИК Z оценивали как

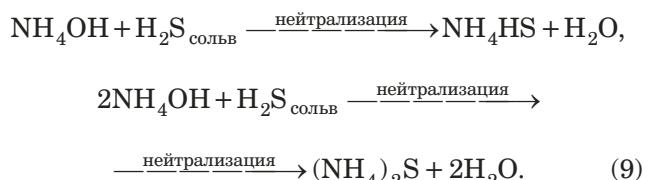
$$Z = 100 \frac{K_0 - K_{\text{инг}}}{K_0},$$

где K_0 и $K_{\text{инг}}$ — скорости общей коррозии стали Ст3 в отсутствие и присутствии ЛИК.

Вместе с тем предлагаемый способ не позволяет моделировать атмосферы, содержащие два или более СК, например, $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$, $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$, $\text{H}_2\text{S} + \text{NH}_3$ или даже все три вместе. В этом случае в эксикатор невозможно поместить две или более вспомогательные емкости с реагентами для синтеза и последующего введения СК в газообразную фазу, поскольку каждое из синтезируемых веществ будет неминуемо поглощаться раствором в соседней емкости. Так, CO_2 будет абсорбироваться раствором для получения NH_3 с протеканием следующих реакций:



Подобная ситуация будет наблюдаться и в случае бинарной системы H_2S и NH_3 , что приведет к исчезновению из газовой фазы обоих СК с образованием растворов солей, например,



В случае раздельного синтеза CO_2 , NH_3 и H_2S , чтобы предотвратить абсорбцию СК из газовой фазы смежными (соседними) составами, вспомогательные емкости с растворами располагают вне эксикатора, оборудуют шлангами с перекрывающими кранами или зажимами, которые затем вводят через отверстие в крышке в основную емкость, место ввода герметизируют. При этом в эксикатор с испытуемыми образцами металлов и ЛИК можно подавать попарно два любых СК [реакции (5) – (7)] либо все три СК одновременно. Алгоритм расчетов для синтеза массы каждого из СК с получением их заданных концентраций при этом не меняется. После подачи СК и установления равновесия (~1 ч) шланги перекрывают во избежание обратных потоков нежелательных продуктов абсорбции.

Максимальную относительную влажность в эксикаторе создают: 1) насыщением воздуха основной емкости парами воды, поставляемыми вспомогательными емкостями с реагентами для синтеза СК при неперекрытых шлангах; 2) введением в эксикатор дополнительной емкости с 4–5 cm^3 H_2O . Как показывает опыт, второй подход дает более надежные результаты.

В табл. 3 приведены результаты оценки защитного действия ЛИК при одновременном присутствии в газовой фазе нескольких СК ($H \approx$

Таблица 2. Оценка защитного действия ЛИК для стали Ст3, %

| Продолжительность коррозии, ч | ИФХАН-112 | | | ИФХАН-118 | | |
|---|---------------|---------------|----------------------|---------------|---------------|----------------------|
| | CO_2 | NH_3 | H_2S | CO_2 | NH_3 | H_2S |
| 240 | ~100 | 43 | 97 | ~100 | 43 | 95 |
| 528 (480 для среды с H_2S) | ~100 | 61 | 96 | ~100 | 21 | 93 |

Таблица 3. Результаты оценки защитного действия ЛИК при коррозии стали Ст3 и меди, %

| ЛИК | Атмосфера | | | |
|-----------|--|---------------------|---|----|
| | $C(\text{CO}_2) = 0,6 \%$ об., $C(\text{H}_2\text{S}) = 30 \text{ mg/m}^3$ | | $C(\text{CO}_2) = 0,3 \%$ об., $C(\text{H}_2\text{S}) = 10 \text{ mg/m}^3$, $C(\text{NH}_3) = 20 \text{ mg/m}^3$ | |
| | Ст3 | Cu | Ст3 | Cu |
| ИФХАН-112 | 83 | <0 (стимулирование) | 71 | 90 |
| ИФХАН-114 | 94 | 75 | 94 | 95 |
| ИФХАН-118 | 81 | <0 (стимулирование) | 89 | 88 |

$\approx 100\%$, продолжительность испытаний — 240 ч, $T = 20^\circ\text{C}$.

Таким образом, предложенный способ моделирования атмосферной коррозии в присутствии СК прост в реализации, дает возможность работать с различными СК независимо от их природы и концентрации. Однако с его помощью невозможно одновременно получать растворы, необходимые для электрохимических измерений. Но это можно компенсировать поляризационными измерениями в растворах с различной фиксированной концентрацией солей $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 (\text{NH}_4)_2\text{S}]$, продуктов реакций (8) – (9), протекающих в фазовой пленке влаги, формирующейся на поверхности металла при $H \approx 100\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Онегов А. П., Ябустовский И. Ф., Черных В. И. Гигиена сельскохозяйственных животных. — М.: Колос, 1977. — 400 с.
2. Кузьмин В. Н., Федоренко В. Ф., Сazonov С. Н. Справочник фермера. — М.: Росинформагротех, 2013. — 616 с.
3. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Шель Н. В., Князева Л. Г., Зазуля А. Н. Защита металлов от атмосферной коррозии масляными покрытиями (теория, практика, экологические аспекты). — М.: КАРТЭК, 2014. — 232 с.
4. Вигдорович В. И., Князева Л. Г., Зазуля А. Н., Доронин А. В., Кузнецова Е. Г., Урядников А. А. Использование летучих ингибиторов типа «ИФХАН» для защиты стального оборудования в атмосфере животноводческих помеще-

ний / Российская сельскохозяйственная наука. 2017. № 1. С. 55 – 58.

5. Vigdorovich V. I., Knyazeva L. G., Zazulya A. N., Prokhorov V. D., Doronin A. V., Kuznetsova E. G., Uryadnikov A. A., Goncharova O. A. Suppression of Atmospheric Corrosion of Brass Using Volatile Inhibitors / Russian Agricultural Science 2017. Vol. 43. N 4. P. 342 – 346.
6. Перельман В. И. Краткий справочник химика. — М.: ГНТИ химической литературы, 1956. — 560 с.

REFERENCES

1. Onegov A. P., Yabustovskiy I. F., Chernykh V. I. Hygiene of farm animals. — Moscow: Kolos, 1977. — 400 p. [in Russian].
2. Kuzmin V. N., Fedorenko V. F., Sazonov S. N. Farmer's guide. — Moscow: Rosinformagrotekh, 2013. — 616 p. [in Russian].
3. Vigdorovich V. I., Tsygankova L. Ye., Shel N. V., Knyazeva L. G., Zazulya A. N. Protection of metals against atmospheric corrosion by oil coatings (theory, practice, environmental aspects). — Moscow: KARTEK, 2014. — 232 p. [in Russian].
4. Vigdorovich V. I., Knyazeva L. G., Zazulya A. N., Doronin A. V., Kuznetsova Ye. G., Uryadnikov A. A. The use of volatile inhibitors such as "IFHAN" for the protection of steel equipment in the atmosphere of livestock buildings / Ross. Sel'skokhoz. Nauka. 2017. N 1. P. 55 – 58 [in Russian].
5. Vigdorovich V. I., Knyazeva L. G., Zazulya A. N., Prokhorov V. D., Doronin A. V., Kuznetsova E. G., Uryadnikov A. A., Goncharova O. A. Suppression of Atmospheric Corrosion of Brass Using Volatile Inhibitors / Russian Agricultural Science 2017. Vol. 43. N 4. P. 342 – 346.
6. Perelman V. I. Quick reference book of the chemist. — Moscow: GNTI khimicheskoy literatury, 1956. — 560 p. [in Russian].