

УДК 628.162

В. И. Романовский, В. В. Жилинский

Белорусский государственный технологический университет

**КОРРОЗИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СТАЛИ 15
К ДЕЗИНФИЦИРУЮЩИМ РАСТВОРАМ**

В статье представлен сравнительный анализ коррозионной активности таких хлорсодержащих дезинфицирующих растворов, как гипохлорит натрия, гипохлорит кальция и хлорной извести, а также насыщенного раствора озона в воде к углеродистой стали марки сталь 15. Исследования проводили весовым и косвенным электрохимическим методом – методом Зомельфельда. Представлено описание применяемых методов исследований и состав исследуемой стали. Для определения группы стойкости металла по отношению к раствору разной концентрации был рассчитан глубинный и весовой показатель коррозии. Описаны физико-химические процессы, происходящие на поверхности металла в обрабатываемых средах. Установлено, что наибольшей коррозионной активностью среди исследуемых растворов обладает насыщенный раствор озона в воде, среди хлорсодержащих дезинфицирующих растворов – гипохлорит натрия. Рассчитанные по плотностям токов весовой и глубинный показатели коррозии стали 15 в дезинфицирующих растворах в 2–17 раз больше, чем аналогичные показатели, полученные при весовых испытаниях. Отмечено, что при дезинфекции сооружений водоснабжения благодаря значительно меньшему времени обработки водозаборных скважин озоном в сравнении с хлорсодержащими реагентами весовой показатель коррозии при использовании озона будет значительно меньше, чем минимальный весовой показатель коррозии при использовании хлорсодержащих реагентов.

Ключевые слова: коррозия, гипохлорит натрия, гипохлорит кальция, хлорная известь, озон.

V. I. Ramanouski, V. V. Zhilinski

Belarusian State Technological University

STEEL C15E CORROSION RESISTANCE TO DISINFECTANTS

The article presents a comparative analysis of the corrosiveness of chlorine-containing disinfectants such as sodium hypochlorite, calcium hypochlorite and chlorinated lime, and a saturated solution of ozone in water to carbon steel C15E. Investigations have been carried out by weight and indirect electrochemical method, i.e. the Zomelfeld method. The description of the applied methods of the research and the composition of the investigated steel are presented. To determine the resistance band of the metal in relation to the solution of various concentrations the weight and deep coefficient of corrosion rate has been calculated. The physical and chemical processes occurring on the surface of the metal in the treated environment are described. It was found that the most corrosive test solution is the saturated solution of ozone in water, and the most corrosive chlorine disinfectant is sodium hypochlorite. Calculated on the current density weight and depth corrosion indicators of steel C15E in disinfectant solutions are in the 2–17 times higher than those obtained in the test weight. It is noted that for the disinfection of water supply facilities and water wells through a substantially shorter processing time by ozone in comparison with chlorine-containing reagents weight corrosion rate using ozone is significantly less than the minimum corrosion rate when using chlorine-containing reactants.

Key words: corrosion, sodium hypochlorite, calcium hypochlorite, bleach, ozone.

Введение. Для укрепления стенок скважин от обрушений производится обсадка с помощью обсадных труб. В зависимости от параметров и назначения скважины с этой целью используются металлические (оцинкованные, нержавеющей, эмалированные), асбестоцементные или полимерные (ПВХ, ПНД) обсадные трубы. Эти изделия подразделяют на технические и питьевые. Последнее время наибольшее распространение при бурении водозаборных скважин находят обсадные трубы из ПВХ. В некоторых случаях существуют варианты установки пластиковой обсадной трубы внутри металлической.

Однако на сегодняшний день абсолютное большинство обсадных труб выполнены из стали. В качестве обсадных труб для частного водоснабжения часто применяют цельнотянутые трубы из малоуглеродистых сталей, как стали марки сталь 15 ГОСТ 8732–78.

В силу того, что дезинфицирующие реагенты являются сильными окислителями, они обладают высокой коррозионной активностью, что приводит к быстрому износу сетей и запорной арматуры. Поэтому выбор метода обеззараживания должен основываться не только на качественных и количественных показателях

питьевой воды, а также имеющейся достоверной информации о воздействии химических веществ на материалы водозаборных сооружений и водопроводных сетей.

Сегодня известны результаты множества исследований по определению коррозии хлорсодержащих кислотных сред на металлические поверхности [1–3]. Согласно данным исследованиям скорость коррозии хлорсодержащих веществ не превышает 0,5 см/год в зависимости от содержания добавок в растворе, pH, температуры и времени воздействия.

С другой стороны, важным вопросом при использовании озона в качестве дезинфицирующего вещества является сравнение его коррозионной активности с растворами хлорсодержащих дезинфицирующих веществ. Имеющаяся информация по коррозионной активности раствора озона в воде очень различна и приводится для каждого конкретного случая применения озона. Так, к примеру, согласно исследованиям [4], после озонирования и сорбции воды с коагулянтном, в качестве которого использовали сульфат алюминия, коррозионная активность воды колеблется от 0,002 до 0,008 мг/см². Однако систематизированных экспериментальных данных по коррозионной активности озона в воде питьевого качества без добавок нет, поэтому представляет интерес проверить коррозионную устойчивость сталей к дезинфицирующим растворам.

Анализируя информацию [5] по коррозии стали 15 в различных водных растворах, можно сделать вывод, что на сегодняшний день отсутствуют данные, позволяющие в сравнимых условиях проанализировать коррозионное воздействие на материалы водозаборных скважин и сооружений водоснабжения хлорсодержащих дезинфицирующих веществ и растворенного в воде озона.

В связи с этим целью представленной работы было определение коррозионной устойчивости стали 15 в водной среде, содержащей исследуемые дезинфицирующие вещества (гипохлорит натрия, хлорная известь, гипохлорит кальция, озон).

Основная часть. Для определения коррозионной стойкости стали 15 использовались следующие реагенты: гипохлорит кальция, гипохлорит натрия, хлорная известь, насыщенный раствор озона в воде. Исследуемые концентрации используемых хлорсодержащих дез-

инфицирующих растворов: 50, 100 и 150 мг/л активного хлора. Для получения насыщенного раствора озона в воде использовался каскадный турбоозонатор фирмы ООО «Ровалант-Спец-Сервис», объем обрабатываемой воды – 200 мл, концентрация озона в газовой смеси после насыщения – 2,7 г/м³, расход газовой смеси – 13,2 л/мин, время насыщения – 30 мин. В процессе исследования подача озонсодержащей газовой смеси не прекращалась. Для коррозионных испытаний использовались пластинки из углеродистой стали марки Сталь 15 (европейский аналог С15Е). Обсадные трубы из данной стали широко использовались при бурении водозаборных скважин в 80–90-х годах. Размеры исследуемых образцов стали (20×20×5) мм.

Исследования проводили весовым (прямым) и электрохимическим (косвенным) методом (ГОСТ 9.908–85). Потенциал измерялся относительно насыщенного хлорид-серебряного электрода сравнения в течение 30 мин при комнатной температуре и пересчитывался в шкалу стандартного водородного потенциала.

Для определения группы стойкости металла по отношению к дезинфицирующим растворам был рассчитан весовой (K_m , г/м²·ч) и глубинный (K_r , мм/год) показатель коррозии, который соответствует уменьшению толщины металла вследствие коррозии. По величине глубинного показателя коррозии определяли группу и балл стойкости металлов в данной агрессивной среде.

Элементный состав сталей определяли на искровом вакуумном оптическом эмиссионном спектрометре (анализатор металлов и сплавов) OBLF QSN 750. Точность определения элементов – 0,001%.

Предварительно исследован химический состав стали (табл. 1) для определения концентрации элементов, увеличивающих скорость коррозии. Массовое содержание углерода 0,135 мас. % указывает на перлитно-ферритную структуру закаленной стали 15 и ее повышенную склонность к коррозии из-за присутствия в сплаве двух электрохимически разнородных фаз: феррита и перлита (смесь третичного цемента и эвтектидного феррита). Более того, наличие серы, меди и фосфора, соответственно 0,034, 0,098 и 0,015 мас. %, будет способствовать протеканию коррозионного процесса окисления железа с кислородной и водородной деполяризацией.

Таблица 1

Элементный состав исследуемой стали марки сталь 15, мас. %

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	Mg
0,135	0,013	0,433	0,043	0,034	0,015	0,051	0,098	0,0001
Mo	Al	Ti	V	Sn	Pb	Zn	Fe	–
0,002	<0,001	<0,001	0,001	0,004	0,001	<0,001	ост.	–

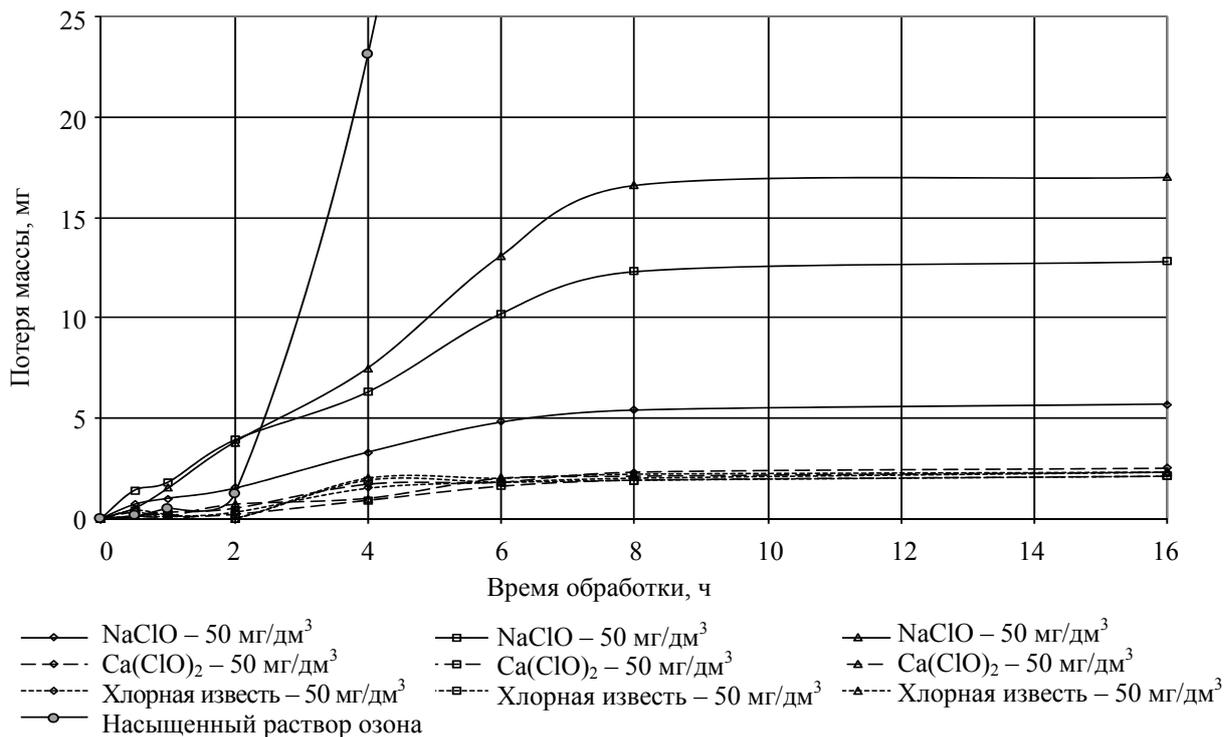


Рис. 1. Потеря массы металлической пластинки из стали 15 от времени воздействия дезинфицирующего раствора

На первом этапе исследования проводили весовым методом. Как видно из результатов, представленных на рис. 1, в исследуемых дезинфицирующих растворах уменьшение массы пластинок происходит равномерно с уменьшением скорости коррозии по времени. В насыщенном растворе озона для стали 15 наблюдается резкое уменьшение потери массы пластинки после 2 ч нахождения в растворе.

Для стальных пластинок, погруженных в водные растворы гипохлорита натрия, хлорной извести, гипохлорита кальция, изменение массы практически не наблюдается. Наблюдаемое явление связано с формированием толстой оксидной пленки, которая возможно приводит в диффузионный контроль коррозионный процесс.

Глубинный показатель коррозии стали 15 в среде дезинфицирующих растворов, рассчитанный по полученным экспериментальным данным, представлен в табл. 2. Согласно баллам стойкости, сталь 15 в озонированной воде является малостойкой с показателем глубинной коррозии 6,2 мм/год, что делает такую сталь неприемлемой для конструктивных нужд. Для растворов гипохлорита натрия этот показатель находится в пределах от 1,12 до 2,17 мм/год. В тоже время показатель глубинной коррозии стали 15 в растворах хлорной извести и гипохлорита кальция не превышает 0,42 мм/год, а сама сталь считается понижено-стойкой и может применяться с использованием специальной антикоррозионной защиты.

Таблица 2

Глубинный показатель коррозии углеродистой стали марки Сталь 15 в дезинфицирующих растворах

Наименование раствора	Концентрация, мг/дм ³	K_m , г/(м ² · ч)	K_r , мм/год	Группа стойкости	Балл стойкости
Раствор NaClO	50	1,01	1,12	малостойкие	8
	100	1,10	2,35	малостойкие	8
	150	1,95	2,17	малостойкие	8
Раствор Ca(ClO) ₂	50	0,33	0,36	понижено-стойкие	6
	100	0,28	0,32	понижено-стойкие	6
	150	0,28	0,31	понижено-стойкие	6
Раствор хлорной извести	50	0,25	0,28	понижено-стойкие	6
	100	0,37	0,42	понижено-стойкие	6
	150	0,28	0,31	понижено-стойкие	6
Насыщенный раствор озона		5,56	6,20	малостойкие	9

Таблица 3

Показатели коррозии углеродистой стали марки Сталь 15, группа и балл стойкости в растворах NaCl

Раствор	K_m , г/(м ² · ч)	K_g , мм/год	Группа стойкости	Балл стойкости
Дистиллированная вода	0,08	0,09	стойкие	5
NaCl 1%	0,05	0,06	стойкие	5
NaCl 2%	0,08	0,09	стойкие	5
NaCl 3%	0,3	0,34	понижено-стойкие	6

Для определения коррозионной устойчивости стали 15 к насыщенному раствору озона в воде дополнительно проводились исследования в 1, 2 и 3 мас. % растворах NaCl (табл. 3) с целью повышения его проводимости.

При отсутствии сильных окислителей (активного хлора, озона) коррозионное растворение стали 15 протекает равномерно с возможной самопассивацией поверхности. Величина глубинного показателя коррозии не превышает 0,09 мм/год, что соответствует стойким металлам. Однако при увеличении концентрации соли до 3 мас. % наблюдается рост показателя до 0,34 мм/год и падение коррозионной стойкости стали 15. Это вероятно связано с нарастающими процессами растворения оксидно-гидроксидного слоя на поверхности стали за счет комплексообразования при увеличении концентрации хлорид-ионов.

Скорость коррозии стали 15 в аэрируемой дистиллированной воде также достаточно большая (0,09 мм/год), что объясняется неоднородной структурой сплава. Присутствие в стали 15 отдельных фаз перлита и феррита создает электрохимическую неоднородность на поверхности пластины и ускоряет образование коротко замкнутых коррозионных элементов, в которых феррит является анодом, а перлит – катодом.

Косвенные исследования коррозии стали 15 в дезинфицирующих растворах проводили электрохимическим методом (метод Зомельфельда). Результаты электрохимических испытаний представлены в табл. 4.

Рассчитанные по плотностям токов весовой и глубинный показатели коррозии стали 15 в дезинфицирующих растворах в 2–17 раз больше, чем аналогичные показатели, полученные при весовых испытаниях. Различия, в первую очередь, обусловлены учетом при электрохимических измерениях шероховатости поверхности и вклада межкристаллитной коррозии, которые в весовых испытаниях не определяются. Вместе с тем, сталь 15 в водных растворах хлорной извести и гипохлорита кальция по результатам электрохимических испытаний является понижено-стойкой, а растворах озона и гипохлорита натрия – малостойкой или нестойкой, что полностью согласуется с ранее полученными весовым методом данными.

Особый интерес представляет исследование процесса коррозии стали 15 в насыщенной озонной воде, в которой происходит быстрое растворение железа со скоростью более 96 мм/год из-за высокой окислительной активности озона. Хронопотенциограмма процесса коррозии стали 15 представлена на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что с увеличением времени выдержки с 5 до 30 мин стали 15 в насыщенной озонной воде наблюдается смещение потенциала для всех исследуемых растворов на 10–30 мВ в электроотрицательную сторону. При этом пассивации поверхности стали 15 не наблюдается, т. к. озон, наиболее вероятно, окисляет железо до Fe⁺³ в одну стадию, минуя процесс образования плотной пассивационной пленки FeO.

Таблица 4

Глубинный и весовой показатель коррозии углеродистой стали марки Сталь 15 в дезинфицирующих растворах, определенные электрохимическим методом

Наименование раствора	Концентрация, мг/дм ³	$i_{корр}$, мА/см ²	K_m , г/(м ² · ч)	K_g , мм/год	Группа стойкости	Балл стойкости
Раствор NaClO	50	1,669	17,44	19,59	нестойкие	10
	100	1,219	12,74	14,31	нестойкие	10
	150	0,344	3,59	4,04	малостойкие	8
Раствор Ca(ClO) ₂	50	0,015	0,16	0,18	понижено-стойкие	6
	100	0,054	0,56	0,63	понижено-стойкие	7
	150	0,063	0,66	0,74	понижено-стойкие	7
Раствор хлорной извести	50	0,086	0,90	1,01	понижено-стойкие	7
	100	0,113	1,18	1,33	малостойкие	8
	150	0,111	1,16	1,30	малостойкие	8
Насыщенный раствор озона		8,258	86,29	96,93	нестойкие	10

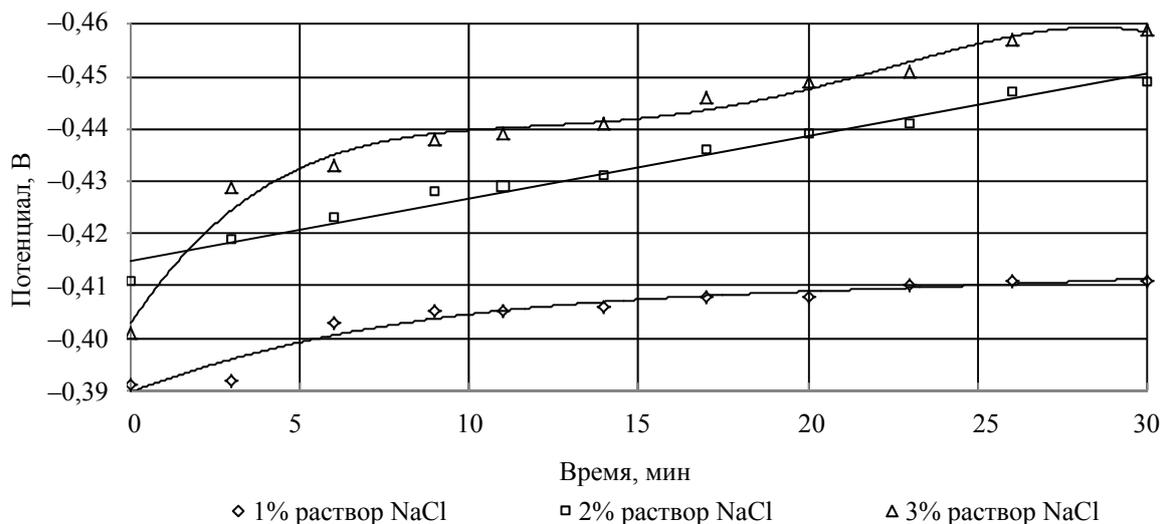


Рис. 2. Потенциал Стали 15 в озонированной воде в зависимости от времени выдержки

В свою очередь присутствие на поверхности Fe^{+3} и его метагидроксидов многократно увеличивает скорость коррозионного процесса. Увеличение концентрации хлоридов в озонированной воде также способствует ускорению процесса коррозии, что, наиболее вероятно, обусловлено каталитическим действием специфически адсорбированных на поверхности железа хлорид-ионов.

Выводы. Согласно полученным результатам сталь 15 в насыщенной озонем воде является малостойкой с показателем глубинной коррозии 6,2 мм/год (согласно весовым испытаниям). Для растворов гипохлорита натрия этот показатель находится в пределах от 1,12 до 2,17 мм/год, в растворах хлорной извести и гипохлорита кальция не превышает 0,42 мм/год.

Электрохимические испытания также указывают на малую стойкость или нестойкость

стали 15 в озонированной воде и растворах гипохлорита натрия, а в растворах хлорной извести и гипохлорита кальция данная сталь является понижено-стойкой.

Необходимо отметить, что время обработки водозаборных скважин хлорсодержащими реагентами составляет около 24 ч, а при обработке озонем – около 20 мин. При этом весовой показатель коррозии в насыщенной озонем воде будет в 13,1–25,3 раза меньше, чем минимальный весовой показатель коррозии при использовании гипохлорита натрия, гипохлорита кальция – в 3,6–4,3 раза и хлорной извести в 3,2–4,8 раза.

При отсутствии сильных окислителей (активного хлора, озона) коррозионное растворение стали 15 протекает равномерно с самопассивацией поверхности.

Литература

1. Oluwatoyin A. O., Joasias V. M., Lesley C. Characterization and Corrosion Behaviour of Selected Duplex Stainless Steels in Acidic and Acidic-Chloride Solution // *Advances in Chemical Engineering and Science*. 2014. No. 4, P. 89–93.
2. David A. F., Taiwo G. F. Corrosion Resistance of Heat-Treated NST 37-2 Steel in Hydrochloric Acid Solution // *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. 2013. No. 1. P. 1–7.
3. Wei-Ke An, An-hui Cai, Xiang Xiong, Yong Liu, Yun Luo, Tie-lin Li, Xiao-Song Li. Corrosion Behavior of Cu60Zr30Ti10 Metallic Glass in the Cl- Containing Solution // *Materials Sciences and Applications*. 2011. No. 2. P. 546–554.
4. Драгинский В. Л., Алексеева Л. П., Самойлович В. Г. Озонирование в процессах очистки воды. М.: ДеЛи принт, 2007. 400 с.
5. Schutze Ed. M., Ladwein T. L., Bender R. Corrosion Resistance of Steels Against Inorganic Acids. Hoboken, Wiley-VCD, 2012, 682 p.

References

1. Oluwatoyin A. O., Joasias V. M., Lesley C. Characterization and Corrosion Behaviour of Selected Duplex Stainless Steels in Acidic and Acidic-Chloride Solution. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2014, no. 4, pp. 89–93.

2. David A. F., Taiwo G. F. Corrosion Resistance of Heat-Treated NST 37-2 Steel in Hydrochloric Acid Solution. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 2013, no. 1, pp. 1–7.

3. Wei-Ke An, An-hui Cai, Xiang Xiong, Yong Liu, Yun Luo, Tie-lin Li, Xiao-Song Li. Corrosion Behavior of Cu60Zr30Ti10 Metallic Glass in the Cl⁻ Containing Solution. *Materials Sciences and Applications*, 2011, no. 2, pp. 546–554.

4. Draginski V. L., Alekseeva L. P., Samoilovich V. G. *Ozonirovanie v protsessah podgotovki vody* [Ozonation in processes of water purification]. Moscow, DeLi print Publ., 2007. 400 p.

5. Schutze Ed. M., Ladwein T. L., Bender R. Corrosion Resistance of Steels Against Inorganic Acids. Hoboken, Wiley-VCD, 2012, 682 p.

Информация об авторах

Романовский Валентин Иванович – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: V.Romanovski@yandex.ru

Жилинский Валерий Викторович – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: zhilinski@yandex.ru

Information about the authors

Ramanouski Valentin Ivanovich – Ph. D. Engineering, senior lecturer, Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: V.Romanovski@yandex.ru

Zhilinski Valeriy Victorovich – Ph. D. Chemistry, senior lecturer, Department of Chemistry, Electrochemical Production Technology and Materials for Electronic Equipment. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zhilinski@yandex.ru

Поступила 19.02.2015