

ЛИТЕРАТУРА

1. Зворыкин А.Я., Перельман Ф.М. Физико-химические основы метода производства нового вида бесхлорных концентрированных удобрений //ЖНХ. – 1956. Т. 1. № 7. – С. 1523–1532.
2. Курнаков Н.С., Зворыкин А.Я., Кеткович В.Я. Твердые растворы фосфатов калия и аммония //ИСФХА АН СССР. – 1948. Т. 16. – С. 108–126.
3. А.с. 92163 (СССР). Способ получения сложных удобрений.
4. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты в процессах очистки воды. – Л.: Химия, 1987. – 208 с.
5. Кочетков В.Н. Производство и применение жидких комплексных удобрений. – М.: Агропромиздат, 1986. – 296 с.

УДК 669.14.018.8

В.Б. Дроздович, доцент; О.Б. Дормешкин, доцент; Н.П. Иванова, доцент;
Д.М. Новик, ассистент; А.Н. Рабочий, студент

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ АКТИВНОСТИ ЖИДКИХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ МАТОЧНЫХ РАСТВОРОВ

The corrosion activity of liquid fertilizes and the ways of its decreasing are researched in this paper.

В сельском хозяйстве широкое распространение получили жидкие азотные удобрения. Среди них наибольший интерес представляют растворы карбамида и аммонийной селитры (КАС). Это неудивительно, так как ни один из растворов азотных удобрений не имеет таких свойств, как смесь растворов аммиачной селитры и карбамида: низкую температуру кристаллизации, высокое содержание азота, малое давление пара, а также низкую коррозионную активность по отношению к углеродистой стали. Растворы КАС удобны в хранении и применении, к тому же относительно дешевы.

Авторами [1] разработана безотходная технология получения нитрата калия конверсионным методом, в которой маточные растворы после отделения целевого продукта предлагается использовать для получения жидких удобрений путем добавления карбамида. Однако жидкие удобрения, получаемые на основе маточных растворов, будут несколько отличаться химическим составом от существующих, а именно содержать в своем составе хлор, кроме того, с целью установления возможности использования существующего складского оборудования и транспортных механизмов, предназначенных для хранения и внесения жидких азотных удобрений, необходимо выполнить исследования их коррозионной активности.

Для проведения исследований использовались жидкие азотные удобрения, полученные на основе маточных растворов, образовавшихся в результате конверсии растворов нитрата аммония хлоридом калия с последующим донасыщением карбамидом до содержания азота 27% (раствор 2), а также конверсией растворов КАС хлоридом калия (раствор 3) и непосредственно самого раствора КАС-32 (раствор 1). Состав растворов представлен в табл. 1.

Состав азотных удобрений

№ раствора	Химический состав, % мас.						
	K ⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	CO(NH ₂) ₂	P ₂ O ₅	pH
1	–	10,01	–	34,5	35,0	0,23	7,34
2	5,4	8,2	8,8	21,7	40,8	–	5,18
3	2,2	8,5	4,3	26,0	30,6	0,21	7,52

Для коррозионных испытаний использовались образцы нержавеющей стали 40X13 и 40X13Н9Т, а также углеродистой стали Ст. 3. Перед проведением испытаний образцы после предварительной подготовки взвешивались, определялась их площадь. Исследования проводились в течение 24 ч, после чего образцы извлекались из стаканов, промывались, при этом уточнялась площадь погружения в раствор. Снятие продуктов коррозии проводилось в концентрированных азотной (для нержавеющей стали) и серной (для углеродистой стали) кислотах при комнатной температуре в течение 30–40 с. После этого образцы промывались, сушились и взвешивались. Массовый показатель коррозии K_m , г/(м²·ч), рассчитывался по формуле

$$K_m = \frac{\Delta m}{S \cdot t} = i_k \cdot q, \quad (1)$$

где Δm – изменение массы исследуемого образца, г; S – площадь образца, м²; t – время выдержки образца в исследуемом растворе, ч; i_k – плотность тока коррозии, А/м²; q – электрохимический эквивалент, г/(А·ч).

Кинетика коррозионных процессов исследовалась путем снятия стационарных гальвано- и потенциостатических поляризационных кривых (ПК).

Проведенные исследования показали высокую коррозионную стойкость нержавеющей стали в растворах жидких удобрений различного состава. Так, на рис. 1 представлено поведение нержавеющей стали 40X13 и 40X13Н9Т в растворах КАС, откуда следует, что с течением времени потенциалы образцов 1, 4, 5 и 6 сдвигаются в электроположительную сторону. Это позволяет утверждать об образовании пассивной пленки на поверхности исследуемых образцов. Потенциалы образцов 2 и 3 близки к потенциалам растворения железа, что вероятно связано с протеканием коррозионных процессов в активном состоянии.

Для нержавеющей стали 40X13 были сняты катодные и анодные поляризационные кривые в исследуемых растворах. В растворе № 1 сталь 40X13 в области потенциалов +0,050 ÷ (–0,200) В находится в пассивном состоянии. При этом величина тока полной пассивации имеет пределы 2 ÷ 5 мкА/см².

Для определения тока коррозии в исследуемых растворах на анодные поляризационные кривые наносили значение стационарного потенциала, определенного в течение 24 ч. Точка пересечения находится в пассивной области и соответствует току коррозии, равному 5,6 мкА/см², который отвечает глубинному показателю коррозии 0,06 мм/год. Результаты получены для образцов 2, 3 и представлены в табл. 2.

По глубинным показателям коррозии, согласно ГОСТ 13819-68, были определены группы стойкости исследуемых металлических материалов. Таким образом, на основании полученных результатов, стали 40X13 и 40X13Н9Т в растворе № 1 совершенно стойкие; в растворах № 2 и № 3, содержащих хлорид-ионы, стойкие, что позволяет их

использовать в среде жидких азотных удобрений КАС, без применения дополнительных методов защиты.

С целью установления возможности использования существующего складского оборудования и транспортных механизмов, предназначенных для хранения и внесения жидких удобрений, были выполнены исследования коррозионной активности полученных образцов жидких азотных удобрений на основе маточных растворов для углеродистой стали Ст.3.

Таблица 2

Скорость коррозии нержавеющих сталей 40X13 и 40X13Н9Т в растворах КАС

Марка нержавеющей стали	Метод снятия поляризационных кривых		Весовой метод	
	Скорость коррозии, мм/год	Балл стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл стойкости
Раствор № 1				
40X13	0,06	4	0	1
40X13Н9Т	—	—	0	1
Раствор № 2				
40X13	0,036	4	0,039	4
40X13Н9Т	—	—	0	1
Раствор № 3				
40X13	0,035	4	0,039	4
40X13Н9Т	—	—	0,0314	4

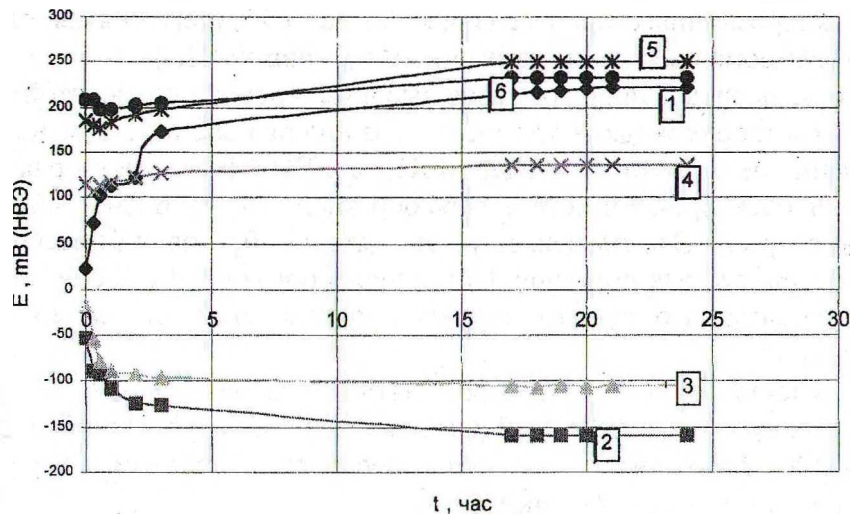


Рис. 1. Изменение стационарного потенциала во времени и результаты весового метода: 1 – сталь 40X13 в растворе № 1 ($K_m=0$ г/(м²·ч), $\Pi=0$ мм/год); 2 – сталь 40X13 в растворе № 2 ($K_m=3,5 \cdot 10^{-2}$ г/(м²·ч), $\Pi=0,039$ мм/год); 3 – сталь 40X13 в растворе № 3 ($K_m=3,5 \cdot 10^{-2}$ г/(м²·ч), $\Pi=0,039$ мм/год); 4 – сталь 40X13Н10Т в растворе № 1 ($K_m=0$ г/(м²·ч), $\Pi=0$ мм/год); 5 – сталь 40X13Н10Т в растворе № 2 ($K_m=1,66 \cdot 10^{-2}$ г/(м²·ч), $\Pi=0,017$ мм/год); 6 – сталь 40X13Н10Т в растворе № 3 ($K_m=2,8 \cdot 10^{-2}$ г/(м²·ч), $\Pi=0,031$ мм/год)

Полученные экспериментальные результаты по коррозионной стойкости углеродистой стали в растворах КАС представлены в табл. 3 и на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что потенциалы стали в растворе № 1 сдвигаются в электроположительную сторону, и это позволяет предположить образование пассивной пленки на поверхности исследуемых образцов. В растворах № 2 и № 3 потенциалы стали сдвигаются в электроотрицательную сторону, что связано с активацией поверхности присутствующими хлорид-ионами.

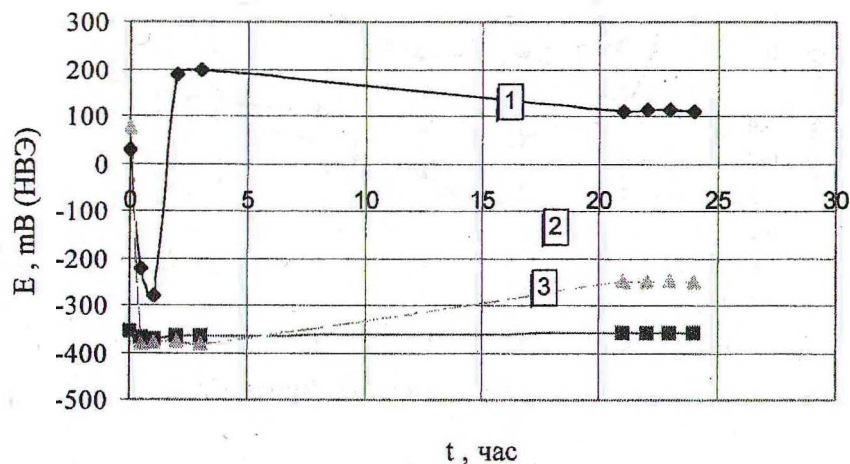


Рис. 2. Изменение стационарного потенциала во времени и результаты весового метода: 1 – сталь Ст. 3 в растворе № 1 ($K_M=9,4 \cdot 10^{-2} \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, $\Pi=0,105 \text{ мм}/\text{год}$); 2 – сталь Ст. 3 в растворе № 2 ($K_M=24,4 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, $\Pi=31,4 \text{ мм}/\text{год}$); 3 – сталь Ст. 3 в растворе № 3 ($K_M=30,2 \cdot 10^{-2} \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, $\Pi=0,105 \text{ мм}/\text{год}$)

Отсутствие в растворе № 2 ингибитора коррозии (фосфата аммония) и наличие хлорид-ионов обуславливают высокую скорость коррозии углеродистой стали, равную 31,4 мм/год.

Таблица 3

Скорость коррозии углеродистой стали в растворах КАС

№ раствора	Метод снятия поляризационных кривых		Метод снятия диаграмм Эванса		Весовой метод	
	Скорость коррозии, мм/год	Балл стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл стойкости
1	0,113	6	0,445	6	0,105	6
2	9	10	21,6	10	31,4	10
3	0,184	6	—	—	0,34	6

Согласно ГОСТ 13819-68, группа стойкости стали Ст. 3 в растворе № 1 и № 2 – пониженно-стойкая, во втором растворе – нестойкая. Это позволяет использовать сталь Ст. 3 в растворах № 1 и № 2 без дополнительной защиты. Из полученных результатов следует, что для использования углеродистой стали при хранении и внесении ЖКУ необходима дополнительная защита ее от коррозии для раствора № 2.

Одним из распространенных способов защиты является применение ингибиторов коррозии. В качестве ингибиторов коррозии углеродистой стали в растворе № 2 исследовалось действие следующих веществ: фосфата натрия, роданида и фосфата аммония.

Результаты исследования, представленные на рис. 3 показывают, что наилучшим ингибитором является роданид аммония и при концентрации ингибитора 1,25 г/л скорость коррозии стали равна 0,2 мм/год (по ГОСТу 6-й балл стойкости).

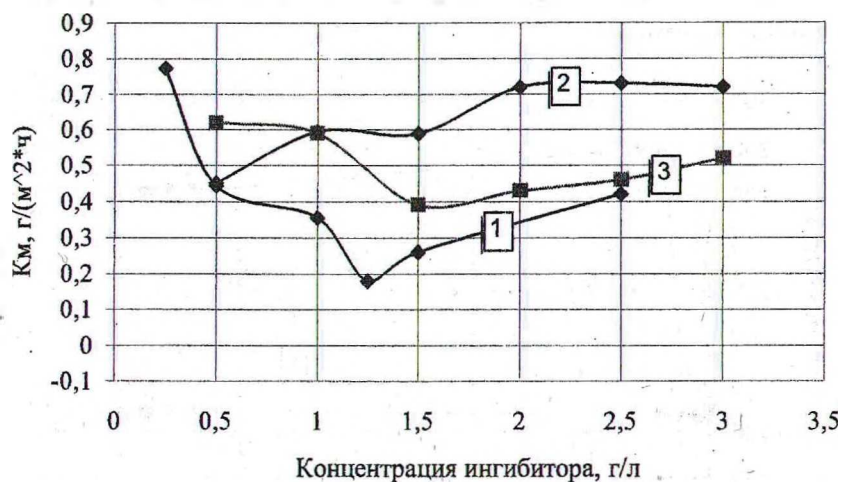


Рис. 3. Скорость коррозии углеродистой стали в растворе № 2 в присутствии ингибиторов: 1--ингибитор роданид аммония; 2--ингибитор фосфат натрия; 3--ингибитор фосфат аммония

Таким образом, использование в качестве ингибитора роданида аммония в растворе № 2 позволяет уменьшить скорость коррозии углеродистой стали в 108 раз и переводит сталь из группы нестойких в группу понижено-стойких, т. е. позволяет использовать углеродистую сталь в этом растворе.

Таким образом, выполненные исследования показали, что нержавеющие стали даже при сравнительно низком содержании хрома (13%) обладают высокой коррозионной стойкостью в исследованных растворах, однако изготовление из них емкостей для хранения и транспортировки удобрений экономически нецелесообразно. Применение для этой цели стали Ст.3 возможно в среде первого и третьего раствора, а во втором растворе лишь при защите ее от коррозии с помощью эффективных ингибиторов.

В качестве ингибиторов коррозии углеродистой стали в жидких азотных удобрениях были выбраны и исследованы роданид и фосфат аммония. Наилучшим оказался роданид аммония, т. к. скорость коррозии углеродистой стали во втором растворе при содержании роданида 1,25 г/л уменьшилась в 108 раз (6-й балл стойкости). Поэтому применение ингибиторной защиты оказалось весьма эффективным. Это позволяет использовать защищенные таким способом емкости из стали Ст. 3 для хранения в них раствора жидких удобрений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев Н.И., Дормешкин О.Б., Новик Д.М. Исследование процесса получения нитрата калия конверсионным методом // Весці НАНБ. – Мн., 2002. – № 3. – С. 8–13.