УДК 549.67:543.5

© 2011 Мікула Януш[1], Кобаса І.М.[2], Волощук А.Г.[2], Цимбалюк В.В.[3]

[1]Політехніка Краківська імені Тадеуша Костюшки, м. Краків, Польща
[2]Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
[3]Уманський державний педагогічний університет імені Павла Тичини

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ БАЗАЛЬТОВОГО ТУФУ НА ПРОЦЕС КОРОЗІЇ СТАЛІ У ВОДНИХ СОЛЬОВИХ РОЗЧИНАХ

Гравіметричним методом досліджено швидкість корозії сталі у водних сольових розчинах з добавками базальтового туфу. Показано, що в 5 % розчині NaCl з добавкою базальтового туфу (інгібітора корозії) остання повільно зменшується в часі залежно від вмісту туфу. Найвищий ступінь гальмування корозії протягом 2520 год експлуатації досягається в розчині при вмісті 7 г/дм^3 прожареного базальтового туфу і дорівнює 46,2 %.

Ключові слова: *корозія, базальтовий туф, гравіметричний метод.*

Вступ

Корозія металів і сплавів спричиняє значні матеріальні збитки у різних галузях промисловості як внаслідок безпосередніх втрат металу через його „ржавіння", так і опосередковано – через втрати пов'язані з непередбачуваним руйнуванням обладнання, простоюванням виробництва тощо. Захист металофонду від корозії – одна з найважливіших проблем глобального масштабу [1–3].

Класичні методи уповільнення процесу корозії металевих виробів з використанням інгібіторів практично вичерпали себе [4–6].

В останні роки в науковій літературі з'явилася інформація про використання природних мінеральних сорбентів (цеоліти, туфи, опоки) в якості інгібіторів корозії.

Базальтові туфи (БТ) – це природні алюмосилікати вулканічного походження, які у розвіданих родовищах представлені магматичними породами [7]. Залежно від мінерального й хімічного складу, відповідної переробки їх застосовують у будівництві, промисловості будівельних матеріалів [8], як пролонгатори мінеральних добрив [9]. Володіючи елементами цеолітної структури, базальтові туфи є потенційними матеріалами для очищення природних і стічних вод [10], захоронення радіоактивних відходів [11], інгібіторів корозії [12] тощо.

У зв'язку з вищесказаним в цій роботі проведено дослідження впливу добавок базальтового туфу на швидкість корозії низько вуглецевої сталі у водних сольових розчинах з метою розробки ефективних методів захисту від цього негативного явища.

Методика експерименту

Для дослідження використовували зразки природного БТ (родовища Полоцьке-2) у вигляді порошку, розмелені в лабораторному млині RETSCH ZM1. Досліджувалися також зразки базальтового туфу прожарені при 750 ºС протягом двох годин. Розміри частинок досліджуваних матеріалів 0,04÷0,08 мм.

Рентгенофазовий аналіз проводили з використанням рентгенівського дифрактометра „X-PERT Philips PW 1830". Для дослідження хімічного складу БТ використовували електронний мікроскоп ZEISS EVO 50 XVP.

Дослідження процесу корозії проводили при кімнатній температурі в 5 % розчині NaCl без добавок БТ, а також в розчинах з концентрацією базальтового туфу 0,02; 0,2; 2,0 і 7,0 г/дм^3.

Використовували зразки низьковуглецевої сталі типу ДСО1 А у вигляді пластин розмірами 50×40×0,8 мм, які попередньо знежирювали CCl_4. Вимірювання проводили протягом 105 днів (2520 годин). Швидкість корозії визначали гравіметричним методом [13]. Середня абсолютна похибка зважування на аналітичних терезах не перевищувала значення ±0,0002 г.

Значення кислотності вихідних розчинів і суспензій БТ – HCl – NaCl – H_2O вимірювали за допомогою pH-метра марки pH-801. Величину суспензійного ефекту обчислювали за формулою $\Delta pH = pH_S - pH_0$, де: pH_S – рівноважне значення pH суспензії, pH_0 – рівноважне значення pH водного розчину.

Результати та їх обговорення

До мінералогічного складу зразків БТ родовища „Полоцьке-2”, які використовувалися в даній роботі, входять: цеоліти (35–40) % мас., монтморилоніти (30–40) % мас., польові шпати (10–15) % мас., кремнезем (4–5) % мас., гематит (3–5) % мас. Середньостатистичні результати аналізу хімічного складу базальтового туфу, виражені через масові відсотки оксидів, наведені в табл. 1. Аналіз зразків базальтового туфу проводили методами класичного хімічного аналізу [4] (визнаення Si, Al, Fe, Mg, Ca, P і S), полуменевої фотометрії [14] (визначення Na і K) й атомно-абсорбційної спектроскопії [15] (визначення важких металів).

Таблиця 1

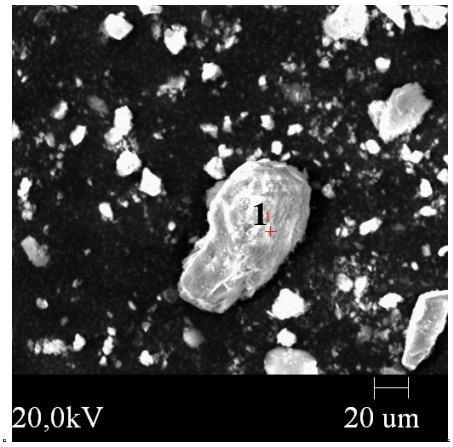
Хімічний склад базальтових туфів родовища „Полоцьке-2”

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO
67,44	1,75	12,82	10,14	0,09
MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5
5,02	0,46	0,94	1,06	0,16

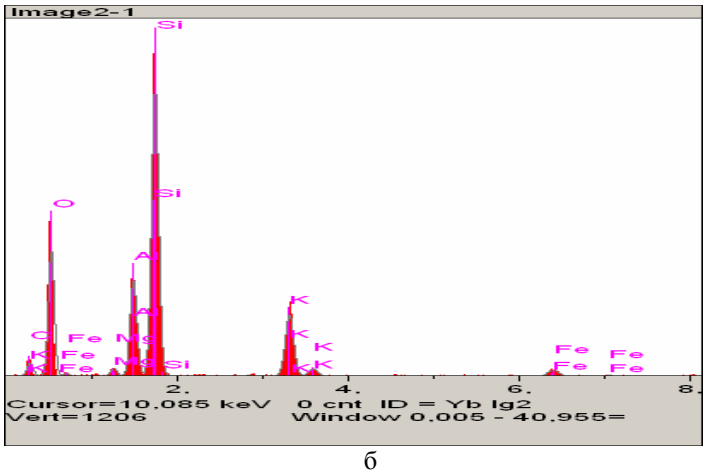
Узагальнення результатів аналізу показує, що БТ є алюмосилікатами з масовим співвідношенням Si/Al = 3,4–4,9, котрі містять Ферум в кількості 83,3–86,3 г/кг. Крім елементів, сполуки яких у перерахунку на оксиди наведені у табл. 1, досліджуванні туфи містять також мікроелементи (Цинк, Купрум, Кобальт, Нікол) в кількостях 1,29–0,07 г/кг. Токсичних елементів (Арсен, Плюмбум, Гідрардірум, Хром) не виявлено.

Хімічний аналіз порошків природного й прожареного базальтового туфу проведено також з використанням електронної скануючої мікроскопії (приставка EDS). Точковий кількісний аналіз досліджуваних зразків подано на рис. 1 і 2.

Установлено [16], що в процесі термічної обробки відбувається ступінчасте вилучення води з природних мінералів. При цьому, за температури 105 °С виділяється гігроскопічна вода, за 180 °С – кристалізаційна, а при температурах вище 350 °С – цеолітна вода. Крім цього, термічна обробка призводить до зміни структурних параметрів цеолітів. Так, прожарювання цеоліту Холінського родовища при температурі 800 °С викликає зменшення параметра елементарної комірки з 158,52 нм до 157,83 нм, яке супроводжується зниженням вмісту кристалічної фази з 85 % до 46 % [17]. Як наслідок таких структурних змін адсорбційна активність цеолітів може зростати або зменшуватися.



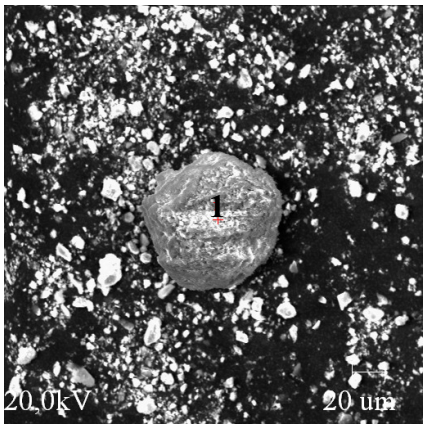
а



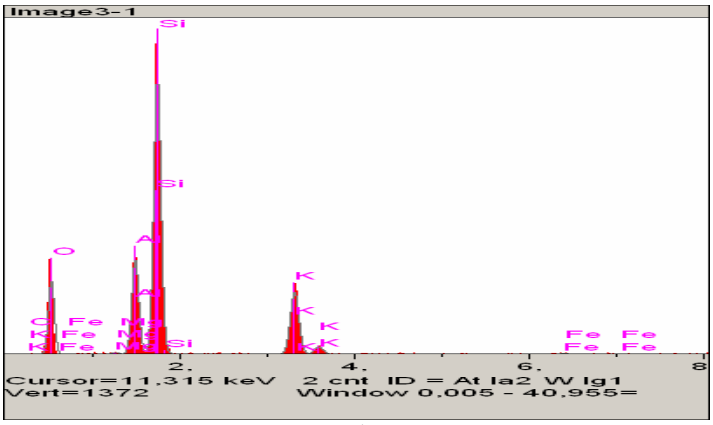
б

Елемент	Лінія	Інтенсивність, імп./с	Похибка 2σ	Концентрація, % ваг.
C	Ka	13,01	1,32	27,8
O	Ka	120,20	4,00	51,2
Mg	Ka	7,95	1,03	0,4
Al	Ka	106,84	3,77	4,3
Si	Ka	335,84	6,69	12,3
K	Ka	84,15	3,35	3,3
Fe	Ka	9,78	1,14	0,7
Разом				100,0

Рис. 1. Точковий кількісний аналіз натурального базальтового туфу:
а – зображення поверхні, б – фрагмент рентгенограми



а



б

Елемент	Лінія	Інтенсивність, імп./с	Похибка 2σ	Концентрація, % ваг.
C	Ka	0,00	0,00	0,0
O	Ka	84,77	3,36	54,1
Mg	Ka	2,24	0,55	0,2
Al	Ka	127,29	4,12	9,3
Si	Ka	389,12	7,20	28,0
K	Ka	103,93	3,72	8,2
Fe	Ka	1,46	0,44	0,2
				100,000

Рис. 2. Точковий кількісний аналіз прожареного при 750 °С базальтового туфу:
а – зображення поверхні, б – фрагмент рентгенограми

Аналіз отриманих результатів (рис.1, 2) показує, що як у натуральних, так і прожарених зразках базальтового туфу підтверджено присутність елементів, які входять до складу біотиту (алюмосилікат Калію, Магнію і Феруму), кремнезему та Карбону, який входить до складу карбонатів натурального БТ. Установлено, що прожарювання базальтового туфу при температурі 750 °С призводить до перерозподілу вмісту елементів у зразку, а саме, концентрації Mg, K, Fe зменшуються, а Al і Si збільшуються. Враховуючи вищесказане, а також результати pH метричного дослідження, можна очікувати зростання адсорбційної ємності базальтового туфу зумовлене процесами гідролізу поверхневих активних центрів, які зазнали структурних змін у результаті попередньої термічної обробки адсорбента.

Відомо [18], що суспензійний ефект (Δ pH), який кількісно являє собою різницю значень pH суспензії і pH чистого розчинника (pH_0), ефективно використовується при дослідженні електроповерхневих та адсорбційних властивостей дисперсних матеріалів. На сьогодні загальноприйнято, що знак суспензійного ефекту (СЕ) дозволяє визначити заряд активного поверхневого центру, а за величиною СЕ можна оцінити кількість таких центрів.

Додатне значення СЕ вказує на зниження кислотності дисперсійного середовища і свідчить про те, що на поверхні дисперсної фази домінують негативно заряджені активні центри. Відповідно, від'ємне значення СЕ вказує на підвищення кислотності і позитивний заряд активних центрів. Закономірно, що у водному середовищі додатний СЕ пов'язують з адсорбцією йонів H^+, а від'ємний – з адсорбцією груп OH^- [19].

Проведені нами дослідження показали, що у кислих і нейтральних середовищах СЕ природної форми БТ характеризується додатними значеннями (табл. 2).

Із табл. 2 слідує, що внесення в розчин системи $(HCl)_{1-x}$ – $(NaCl)_x$ – H_2O прожареного при 750 °С базальтового туфу викликає підвищення значень pH, що є беззаперечним доказом зниження хімічної агресивності середовища. Додатні значення СЕ вказують також на підвищення у дисперсійному середовищі концентрації груп OH^-, які сприяють пасивації поверхні металу [2]:

$$nMe + 2m\ OH^- \rightarrow Me_nO_m + m\ H_2O = 2m\ e^-$$

Отже, зниження кислотності дисперсійного середовища, яке зумовлене адсорбцією

Таблиця 2

Залежність суспензійного ефекту системи „базальтовий туф – $(HCl)_{1-x}$ – $(NaCl)_x$ – H_2O" від початкового значення pH дисперсійного середовища. Співвідношення базальтовий туф: дисперсійне середовище 1:100

Початкове значення pH	pH суспензії	Суспензійний ефект	Величина адсорбції Іонів H^+, моль/г
1,11	1,26	0,15	$2{,}6\cdot10^{-4}$
3,39	6,50	3,11	$4{,}1\cdot10^{-5}$
3,86	7,96	4,10	$1{,}4\cdot10^{-5}$
4,68	8,63	3,95	$2{,}1\cdot10^{-6}$
6,16	8,68	2,52	$6{,}7\cdot10^{-8}$
7,00	8,70	1,70	$1{,}4\cdot10^{-8}$

* Середня абсолютна похибка вимірювання величини pH не перевищувала значення ±0,05

йонів H^+ на поверхні дисперсного БТ і пов'язане з ним підвищення концентрації груп OH^-, можна розглядати як один із можливих варіантів інгібування корозії металевих виробів у кислих середовищах.

Результати, які відображають вплив добавок прожареного БТ при 750 °С на швидкість корозії подано в табл. 3.

На підставі отриманих результатів нами розраховані коефіцієнти інгібіторної ефективності композиційних систем на основі прожареного БТ і визначено оптимальну концентрацію сорбента (табл. 3).

Висновки

1. На підставі результатів аналізу гравіметричного методу встановлено, що швидкість корозії стальних пластинок в 5 % розчині NaCl без добавки базальтового туфу на початку експозиції зростає (720 год), потім зменшується (2160 год) і знову зростає.
2. Дослідження добавок базальтового туфу на швидкість корозії показало, що в 5 % розчині NaCl з добавкою туфу (інгібітора корозії) остання повільно зменшується в часі (1440 год, 1800 год і 2160 год) в залежності від його вмісту.
3. Найвищий ступінь гальмування корозії протягом 2520 год експлуатації (α = 46,2 %) досягається в розчині, що містить 7,0 г прожареного базальтового туфу.

Список літератури

1. Похмурський В. Протикорозійний захист металофонду України // Вісник НАН України. – 2003, №2. – С.32 – 40.
2. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія: Підручник. – Л.: Либідь, 1993. – 544 с.
3. Жуков А.П., Малахов А.И. Основы металловедения и теории коррозии. – М.: Высш. шк., 1991. – 169 с.
4. Мала гірнича енциклопедія: в 3-х т. / За ред. В.С. Білецького. – Донецьк: „Донбас", 2004.
5. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – Л.: Химия, 1986. – 144 с.

Таблиця 3

Швидкості корозії зразків сталі типу ДСО1 А

Середовище	Швидкість корозії, мм/рік						
	час, год						
	360	720	1080	1440	1800	2160	2520
NaCl (ω = 5 %)	0,0055	0,0067	0,0063	0,0062	0,0058	0,0062	0,0057
NaCl + 0,02 г/дм^3 БТ	0,0063	0,0058	0,0055	0,0052	0,0052	0,0052	0,0052
NaCl + 0,2 г/дм^3 БТ	0,0068	0,0055	0,0052	0,0049	0,0048	0,0048	0,0048
NaCl + 2 г/дм^3 БТ	0,0052	0,0052	0,0049	0,0048	0,0048	0,0048	0,0048
NaCl + 7 г/дм^3 БТ	0,0039	0,0067	0,0064	0,0063	0,0055	0,0039	0,0039

Таблиця 4

Коефіцієнти інгібіторної ефективності композиційних систем „5 % розчин NaCl – БТ"

Швидкість гальмування корозії, %				
Вміст базальтового туфу, г/дм^3				
Час, год	0,02	0,2	2,0	7,0
2520	9,6	18,8	18,9	**46,2**

6. Косенко О.О. Корозія та захист металів. – Маріуполь: ПДТУ, 2005. – 84 с.
7. Проскурко А.И. Минеральные ресурсы Украины – Л.: Вища школа, 1989. – 180 с.
8. Голяр Н.Г. Туфи: використання в галузях економіки. – Рівне, 2002. – 30 с.
9. Мельничук В.Г. Цеоліт-смектитові вулканічні туфи Волині – новий тип природної агрохімічної сировини // Агрономічні руди України. Матеріали міжвідомч. наук.-техн. конференції. – К., 2004. – С.117–119.
10. Швець О.М., Волощук А.Г. Вплив термічної обробки на хімічний склад, структуру та адсорбційні властивості базальтового туфу // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. – Сер. Хімія. – 2004. – Т.9, вип. 7. – С. 138 –145.
11. Кочкин Б.Т. Об объективности экспертных методик выбора места для захоронения радиоактивных отходов // Геоэкология. – 1998. – № 1. – С. 48–53.
12. Мікула Януш, Ігор Кобаса, Анатолій Волощук, Валентина Цимбалюк. Дослідження процесу корозії сталі у водних сольових розчинах з добавками базальтового туфу // 13-та наукова конференція „Львівські хімічні читання” – 2011. – 28.05-01.06.2011 р. – Збірник наукових праць. – С.Ф.53.
13. Романов В.В. Методы исследования коррозии металлов.– М.: Металлургия, 1965.– 280 с.
14. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. М.: Химия, 1987. – 307 с.
15. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционная спектроскопия. – Л.: Химия, 1983. – 244 с.
16. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. – М. : Химия, 1984. – 592 с.
17. Кожевникова Н. М. Сорбция ионов неодима природным модернитсодержащим туфом // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, № 1. – С. 46–49.
18. Кубасов А. А. Цеолиты в катализе: сегодня и завтра / Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 6. – С. 44–51.
19. Чернобережный Ю.М., Омарова К.М. Использование суспензионного эфекта для оценки электрохимической активности и энергии активации электропроводности ионитов // Коллоидный журн. – 1974. – Т.36, №6. – С.1127–1130.

Summary

Mikula J., Kobasa I.M., Voloschuk A.G, Tsimbalyuk V.V.

INFLUENCE OF BASALT TUFA ON THE STEEL CORROSION IN AQUEOUS SALTS SOLUTIONS

A rate of the steel corrosion in the aqueous solutions of salts with basalt tufa has been investigated using a gravimetric method. It is shown that the rate of corrosion in the 5 % NaCl solution with some admixture of tufa is gradually decreasing in time. Further increase in the tufa content results in more significant decreasing in the rate of corrosion. The highest decrease in the corrosion rate (46,2 %) has been registered for the 2520 hours of exposition of the steel samples in the solution containing 7,0 g/dm^3 of the calcinated tufa.

Key words: corrosion, basalt tufa, gravimetric method.