

Люди гибнут за металл

Ольга Ашпина, К. Т. Н.

Ежегодно около четверти всего произведенного в мире металла теряется в результате протекания коррозионных процессов. Затраты на ремонт и замену аппаратуры и коммуникаций химических производств во много раз превышают стоимость материала, из которого они изготовлены.

По данным исполнительного директора Российского союза химиков Игоря Кукушкина, в российской химической промышленности уровень коррозионного износа в 2 раза выше, чем на Западе.

Под угрозой аварийного разрушения по причине коррозии находится до 50 % металлоконструкций в российской химической отрасли.

Обманчивая «экономия» средств при несвоевременном выполнении защиты металла от коррозионного износа или некачественное проведение данных работ в конечном результате приводят к значительным потерям — по оценкам экспертов годовые убытки от коррозии на территории стран СНГ составляют 60–80 млрд долларов.

Способов защиты от коррозии так же много, как и видов коррозионного воздействия. В химических производствах наиболее распространены: электрохимическая, атмосферная, газовая коррозии.

При выборе способа борьбы с коррозией учитываются не только особенности самого металла, но и условия его эксплуатации. Особую сложность вызывает выбор способа защиты для многокомпонентных сред с параметрами (температура, концентрация, давление), изменяющимися в ходе процесса.

Что зачастую и встречается в химических процессах. Все используемые на практике способы антикоррозионной защиты можно разделить по характеру их воздействия на металл и на среду.

Воздействие на среду

Специальные вещества, вводимые в относительно небольших количествах и понижающие агрессивность коррозионной среды, были известны еще в средневековье. В основном для этих целей использовали крахмал, смолы, масла. За прошедшие с тех времен годы сменилось не одно поколение ингибиторов. В настоящее время только в России насчитываются десятки их производителей. Ингибиторы весьма распространены вследствие низкой стоимости. Наиболее эффективны они в системах с постоянным или мало обновляемым объемом коррозионной среды, например, в резервуарах, цистернах, паровых котлах, системах охлаждения и других химических аппаратах.

По своей природе ингибиторы коррозии могут быть неорганическими и органическими веществами. Различают ингибиторы для защиты металлов в жидких средах и от газовой коррозии. Механизм действия ингибиторов в жидких средах в большинстве случаев заключается в торможении катодных и анодных процессов электрохимической коррозии, образовании защитных и пас-



Том 7, © Philip Gallean

сивирующих пленок.

Действие анодных ингибиторов основано на пассивации анодных участков корродирующей поверхности металла, поэтому анодные ингибиторы называют еще пассиваторами. Чаще всего в качестве пассиваторов используют неорганические окислители: хроматы, нитраты и молибдаты. Легко восстанавливаясь на катодных поверхностях, они ведут себя как деполаризаторы, резко снижая скорость анодного перехода в раствор ионов корродирующего металла.

К анодным замедлителям относятся и некоторые соединения, не обладающие окислительными свойствами: фосфаты, полифосфаты, силикаты, бензоат натрия. Их ингибирующее действие проявляется только при наличии растворенного кислорода, который и играет роль пассиватора. Такие вещества лишь способствуют адсорбции кислорода на поверхности металла. Кроме того, они тормозят анодный процесс растворения из-за образования защитных пленок, представляющих собой трудно растворимые продукты взаимодействия ингибитора с ионами переходящего в раствор металла. Так, например, фосфаты, адсорбируясь на поверхности стали, образуют с ионами железа экранирующие пленки, состоящие из Fe_2O_3 и $FePO_4$.

Анодные ингибиторы коррозии относятся к категории опасных, так как при определенных условиях они из замедлителей коррозии превращаются в ее инициаторов. Для того чтобы этого не произошло, плотность коррозионного тока должна быть выше той, при которой достигается полная пассивация анодных участков. Поэтому концентрация пассиватора не должна быть ниже определенной величины, иначе пассивация может не наступить или будет неполной. Неполная пассивация очень опасна, так как приводит к сокращению анодной

Коррозия

*Коррозией (от лат. *corrodere* — разъедать) называется самопроизвольное разрушение металлов и их сплавов под влиянием окружающей среды.*

поверхности, увеличению скорости и глубины разрушения металла на локализованных участках, т. е. появлению питтинговой коррозии.

Минимальная концентрация ионов CrO_4^{2-} , NO_2^- , MO_4^{2-} , используемых в качестве ингибиторов коррозии стали, примерно равна 10^{-4} – 10^{-3} моль/л. При повышении температуры среды или при наличии в ней активаторов, например ионов хлора, необходимо увеличение концентрации ингибитора. Анодные замедлители неокислительного типа (фосфаты, силикаты и др.), добавленные в незначительном количестве, также вызывают более глубокую местную коррозию из-за сильного увеличения соотношения катодной площади к анодной.

Таким образом, для обеспечения эффективной защиты необходимо поддерживать концентрацию анодного ингибитора выше предельного значения на всех участках защищаемого изделия (в резьбовых соединениях, щелях и других трудно доступных местах).

Анодные ингибиторы очень чувствительны и к pH среды. Наиболее часто нитраты и хроматы используют в теплообменниках для защиты поверхности труб (см. «Химический журнал» № 5). В нейтральных средах при отсутствии ионов Cl^- достаточна концентрация K_2CrO_4 0,04–0,1 %. При содержании хлорида от 100 до 1000 мл/л она должна быть увеличена до 1–2 %.

Катодные ингибиторы по защитному действию менее эффективны, чем анодные. Их действие основано на том, что в условиях местного подщелачивания среды на катодных участках образуются нерастворимые продукты, изолирующие часть поверхности катодов от раствора. Таким веществом является, например, бикарбонат кальция, который в подщелоченной среде выделяется в виде трудно растворимого осадка карбоната кальция. Однако катодные ингибиторы совершенно безопасны, так как не вызывают усиления коррозии при их недостаточном содержании.

Анодными и катодными ингибиторами в нейтральных и щелочных средах являются неорганические вещества, однако эти ингибиторы не оказывают защитного действия в сильно кислых растворах. Замедлителями коррозии при производстве кислот обычно служат органические вещества, в молекулах которых содержатся полярные или некоторые специфические группы, например амины, альдегиды, тиомочевина, фенолы, соли ароматических карбоновых кислот.

Механизм действия этих ингибиторов носит адсорбционный характер. Адсорбируясь на анодных и катодных участках, они затрудняют разряд ионов

водорода и реакцию ионизации металла. Защитный эффект органических ингибиторов коррозии в значительной степени зависит от их природы, концентрации, температуры, вида аниона кислоты, концентрации водородных ионов. Обычно их добавляют в небольшом количестве (0,01–1,5 %), так как защитное действие многих органических ингибиторов при больших концентрациях не только не эффективно, но иногда и опасно.

Так, органический ингибитор Пента-522 — нефтеводородорастворимый — обеспечивает степень защиты свыше 90 % при расходе 15–25 граммов на тонну.

Ингибиторы коррозии, выпускаемые под товарной маркой «Аминкор», являются продуктами этерификации карбоновых кислот, не летучи, не имеют неприятного запаха, нетоксичны. Их дозировка определяется только после определения коррозионной активности реальной среды.

Воздействие на металл

К данной группе способов защиты от коррозии относятся всевозможные покрытия. Это металлические, лакокрасочные, полимерные, резиновые и др.

Наносятся они разными способами: гальваническим, напылением, гуммированием и др.

Гуммирование — защита от коррозии при помощи резиновых покрытий — часто используют в хлорных производствах. Обладая высокой химической стойкостью, гуммировочные резиновые смеси обеспечивают надежную защиту ванн, емкостей и другого химического оборудования от коррозии и воздействия агрессивных сред.

Гуммирование может быть холодным, а может проводится горячей вулканизацией фторопластовых и эпоксидных смесей.

По мнению инженера-исследователя ООО «Промзащита» А. Муслимовой, вопрос антикоррозионной защиты химического оборудования весьма специфичен и требует тщательной проработки. При выборе материалов для получения качественного покрытия необходимо проанализировать состояние поверхности, условия эксплуатации, состав среды, степень агрессивности, температурные режимы и т. д. Бывают «не сложные» среды, но наличие критичного параметра осложняет выбор покрытия — например пропарка даже раз в квартал пропановой емкости (Новоуфимский НПЗ). Поэтому для каждой агрессивной среды должен быть подобран такой пленкообразователь и такие компоненты покрытия, которые явля-

ются стойкими по отношению к данному реагенту.

Большое значение имеет не только правильный выбор, но и технология нанесения покрытия. В настоящее время, наряду с гальваническим осаждением, распространен метод высокоскоростного напыления. Спектр задач, решаемых с помощью этого метода, очень широк. Можно наносить практически любые порошковые материалы и получать покрытия с различными свойствами.

По мнению Л. Балдаева (ООО «Технологические системы защитных покрытий»), газотермические методы напыления нельзя сравнивать между собой и тем более утверждать, что один лучше другого. Каждый из них имеет свои достоинства, а получаемые покрытия имеют разные свойства и, следовательно, решают свою задачу. Поэтому подбор оптимального состава покрытия и метода нанесения решается для каждого конкретного случая.

На химических предприятиях этот метод широко используется во время проведения текущих ремонтов. Так, в ОАО «Аммофос» методом газотермического напыления была проведена защита от коррозии контактных аппаратов, общая площадь напыления одного аппарата составила около 800 кв. м. Экономический эффект от внедрения защитного покрытия составил около 100 млн рублей.

Независимо от способа нанесения покрытий, очень важна подготовка поверхности металла. Это основа получения качественного покрытия. Специалисты ЗАО «Экомет» пошли по пути разработки добавок, улучшающих подготовку защищаемых поверхностей и, соответственно, качество покрытий. Перед нанесением лакокрасочных покрытий применяется также струйная обработка (абразивная, гидроабразивная, термоабразивная), которая обеспечивает получение высокоразвитой шероховатой поверхности. В качестве абразива используется купершлак и дробь.

Современные высококачественные покрытия позволяют надежно и на длительный срок защищать оборудование, работающее в крайне агрессивных средах. Так, система «Ремохлор-МБ» — толстослойное покрытие, армированное стекло- и углетканями, в течение 10 лет надежно защищает оборудование в растворе 35 % плавиковой кислоты.

На рынке антикоррозионных покрытий, да и ингибиторов, постоянно появляются новые разработки, выбор есть, только химикам должно быть решено, что выгоднее — своевременная защита оборудования, пусть и дорогими средствами, или полная замена металлоконструкций. ■