

Влияние интенсивности межчастичных взаимодействий в системе металл — продукты коррозии на параметры процесса химической обработки поверхности стали

Борук С.Д., Водянка В.Р.

Черновицкий национальный университет, Черновцы

Показано, что введение в раствор травления стали сульфосалициловой кислоты, производных мочевины и тиосемикарбазида влияет на интенсивность процессов межчастичного взаимодействия в системе металл — продукты коррозии. Выяснено, что за счет адсорбции создается положительное расклинивающее давление между поверхностью металла и частицами ржавчины, что позволяет ускорить процесс очистки поверхности металла. Разрушение агрегатов частиц продуктов коррозии увеличивает площадь контакта с рабочим раствором, что позволяет повысить эффективность их растворения.

Ключевые слова: ингибитор, ингибирующая способность, плотность адсорбционного слоя, электрокинетический потенциал, седиментационная и агрегативная устойчивость.

Показано, що введення до розчину травлення сталі сульфосаліцилової кислоти, похідних сечовини та тиосемікарбазиду впливає на інтенсивність процесів міжчастинної взаємодії у системі метал — продукти корозії. З'ясовано, що за рахунок адсорбції створюється позитивний розклинюючий тиск між поверхнею металу та частинками іржі, що дозволяє прискорити процес очищення поверхні металу. Руйнування агрегатів частинок продуктів корозії збільшує площу контакту з робочим розчином, що дозволяє підвищити ефективність їх розчинення.

Ключові слова: інгібітор, інгібуюча здатність, щільність адсорбційного шару, електрокінетичний потенціал, седиментаційна та агрегативна стійкість.

Широкое распространение в машиностроительной промышленности получили процессы химической обработки поверхности металлических изделий перед нанесением на них защитных и декоративных покрытий. Такие технологические операции сопровождаются образованием значительных количеств загрязняющих веществ. Процесс растворения металла сопровождается выбросами значительного количества кислотообразующих газов (в первую очередь оксидов азота), что приводит к ухудшению условий труда и загрязнению атмосферного воздуха. Непродуктивное растворение металла изделий приводит к дополнительному расходу кислот, увеличению удельных объемов отработанных растворов химической обработки металлов и сопровождается снижением надежности и длительности эксплуатации металлических изделий.

Повышение экологической безопасности проведения указанных операций возможно вследствие уменьшения скорости растворения металла изделий при проведении химической обработки их поверхности. Наиболее перспективным направлением решения данной проблемы является введение в состав раствора химической обработки веществ (ингибиторов), спо-

собных замедлять растворение металлов, не ухудшая рабочие характеристики раствора. Применение ингибиторов по сравнению с другими методами защиты имеет такие преимущества: не требует перестройки существующей технологической схемы производства; возможно использование дешевых конструкционных материалов; улучшает санитарно-гигиенические условия труда за счет снижения выбросов токсичных газов в окружающую среду.

Повышение экологических и экономических показателей проведения процессов химической обработки поверхности металлов, учитывая годовые объемы выполняемых работ, будет сопровождаться значительным экологическим и экономическим эффектом, что предопределяет актуальность и важность исследований, направленных на поиск новых веществ, способных замедлять скорость растворения металлов при проведении химической обработки их поверхности [1–8].

Исследование механизма действия известных ингибиторов растворения металлов позволяет разработать научно обоснованные пути их синтеза и рационального применения, что может дать значительный экономический и социальный эффект.

Для предотвращения избыточного растворения металлов изделия в растворы химической обработки вводят вещества, способные замедлить скорость растворения материала изделия. Такими свойствами обладают при проведении травления поверхности изделий из стали сульфосалициловая кислота, ацетилмочевина, тиосемикарбазид [9–11]. Установлено, что только комплексное действие веществ сульфосалициловая кислота + ацетилмочевина или сульфосалициловая кислота + тиосемикарбазид позволяет существенно улучшить экологические и технологические параметры процесса. Доказано, что защитное действие веществ обусловлено адсорбцией молекул добавок на поверхности металла и на продуктах коррозии. В некоторых случаях значения адсорбции исследуемых указанных веществ выше именно на продуктах коррозии. То есть при условии, что механизм действия ингибиторов сводится к образованию защитной пленки, скорость растворения продуктов коррозии будет также замедляться, что должно привести к увеличению времени проведения процесса. Однако, как показали проведенные исследования, ввод рекомендуемых веществ в состав раствора уменьшает время проведения химической обработки поверхности, причем качество обработки не ухудшается. Этот эффект достигается, на наш взгляд, за счет влияния исследуемых веществ на интенсивность процессов взаимодействия частиц продуктов коррозии и между собой, и с поверхностью металла.

Продукты коррозии являются высокодисперсными частицами, образующими неустойчивые агрегаты за счет механического взаимодействия. Высокодисперсный состав обуславливает определенные затруднения при смачивании их поверхности водой или рабочим раствором. Жидкая фаза не способна быстро проникнуть в межчастичное пространство, что обусловлено поверхностным натяжением жидкости и наличием на частицах слоя адсорбированного воздуха, который гидрофобизирует поверхность частиц. Наличие в растворе веществ, имеющих химическое сродство с поверхностью частиц дисперсной фазы, облегчает процесс смачивания их поверхности. Адсорбционное модифицирование меняет физико-химические характеристики поверхности частиц и влияет на интенсивность взаимодействия частиц в таких системах. Изменение интенсивности взаимодействия частиц будет в той или иной степени влиять на процесс химической обработки поверхности металла. В случае диспергации продуктов коррозии, увеличения площади контакта частиц с рабочим раствором скорость их растворения увеличится,

что позволит значительно сократить непродуктивные потери кислот и металла.

Нами исследовано влияние рекомендуемых веществ (сульфосалициловая кислота, ацетилмочевина, тиосемикарбазид) и их комбинаций на агрегативную устойчивость водных суспензий оксидов железа и продуктов коррозии, значения электрокинетического потенциала частиц. Также исследовано влияние указанных веществ на интенсивность взаимодействия частиц продуктов коррозии с металлической поверхностью (железо, сталь).

Как показали проведенные исследования (табл.1), во всех случаях введение в дисперсную систему индивидуальных веществ и их комбинаций сопровождается возрастанием седиментационной устойчивости, что свидетельствует о дезагрегации частиц дисперсной фазы, их агрегатов и увеличении площади контакта продуктов коррозии с раствором химической обработки. Вероятно, учитывая неустойчивость агрегатов частиц, адсорбция указанных веществ на их поверхности сопровождается ростом расклинивающего давления. Во всех случаях полученные зависимости выходят на плато. Это свидетельствует о том, что с определенного значения концентрации добавки межмолекулярное взаимодействие между их молекулами становится преобладающим и приводит к уменьшению эффективности их действия. Эффективнее всего диспергируются оксиды железа, меньше продукты коррозии.

При комбинированном действии веществ наблюдается снижение интенсивности диспергирующего действия. В то же время именно совместное действие указанных веществ позволяет максимально замедлить скорость растворения металла и сократить образование загрязняющих веществ. Очевидно, при определенном соотношении компонентов добавок достигается оптимальный режим проведения обработки поверхности металла, при котором ингибиторы защищают металл и в достаточной мере способны диспергировать продукты коррозии.

Одним из основных факторов стабилизации высокодисперсных систем модификаторами различной природы является изменение характеристик двойного электрического слоя. Потому было необходимо выяснить, как влияют модификаторы на значение электрокинетического потенциала частиц ржавчины и окалина. В микрогетерогенных системах рост электростатической составляющей расклинивающего давления является необходимым условием диспергации частиц. Нами установлено, что введение в гидросуспензию оксидов железа и продуктов коррозии ис-

Таблица 1. Влияние ингибиторов на седиментационную устойчивость и электрокинетический потенциал высокодисперсных продуктов их коррозии железа

Концентрация добавки, кг/м ³	Коэффициент седиментационной неустойчивости			Электрокинетический потенциал, мВ		
	FeO	Fe ₂ O ₃	продукты коррозии	FeO	Fe ₂ O ₃	продукты коррозии
Сульфосалициловая кислота						
0	0,052	0,058	0,151	35,1	28,3	17,5
1	0,055	0,062	0,163	36,9	32,1	18,1
2	0,065	0,074	0,181	38,8	34,9	18,9
3	0,076	0,084	0,191	40,1	36,1	19,7
5	0,082	0,092	0,199	42,9	36,9	21,3
7,5	0,086	0,101	0,206	43,1	37,2	21,8
10	0,090	0,105	0,209	43,8	37,5	22,1
Тиосемикарбазид						
0	0,052	0,058	0,151	35,1	28,3	17,5
0,2	0,059	0,067	0,171	37,2	34,5	18,8
0,4	0,071	0,081	0,193	40,1	37,2	20,2
0,6	0,083	0,092	0,205	44,5	39,1	21,7
1,0	0,092	0,102	0,213	46,3	41,2	23,9
1,5	0,096	0,107	0,219	48,1	42,9	25,2
2,0	0,098	0,112	0,222	49,2	43,8	26,1
Сульфосалициловая кислота + тиосемикарбазид						
0 + 0	0,052	0,058	0,151	35,1	28,3	17,5
1 + 0,2	0,057	0,065	0,164	37,0	32,6	18,2
2 + 0,4	0,066	0,077	0,176	39,1	35,7	19,8
3 + 0,6	0,076	0,086	0,188	42,5	37,2	21,0
5 + 1	0,088	0,097	0,203	44,0	39,1	22,4
7,5 + 1,5	0,093	0,104	0,213	45,5	40,8	22,9
10 + 2	0,096	0,106	0,217	46,2	41,7	23,3
Ацетилмочевина						
0	0,052	0,058	0,151	35,1	28,3	17,5
0,2	0,056	0,063	0,161	36,8	31,8	18,0
0,4	0,061	0,075	0,168	38,8	34,7	19,4
0,6	0,068	0,083	0,183	41,6	36,2	20,7
1,0	0,077	0,094	0,196	43,0	39,1	21,6
1,5	0,086	0,100	0,209	44,1	40,2	21,9
2,0	0,090	0,104	0,212	45,2	40,9	22,1
Сульфосалициловая кислота + ацетилмочевина						
0 + 0	0,052	0,058	0,151	35,1	28,3	17,5
1 + 0,2	0,070	0,069	0,162	36,9	32,0	18,2
2 + 0,4	0,076	0,078	0,170	39,0	35,1	19,8
3 + 0,6	0,081	0,084	0,184	42,1	36,5	21,1
5 + 1	0,086	0,096	0,201	43,4	40,0	22,2
7,5 + 1,5	0,094	0,102	0,210	44,4	40,6	22,3
10 + 2	0,098	0,109	0,214	45,4	41,2	22,5

следуемых веществ приводит к росту заряда частиц дисперсной фазы (см. табл.1). Очевидно, это вызвано наличием в молекулах добавок групп, способных к диссоциации в водной среде, а также смещением плоскости скольжения в глубину раствора. При добавлении к системе

сульфосалициловой кислоты заряд частиц возрастает меньше, чем при введении ацетилмочевины или тиосемикарбазида, хотя нами установлено, что сульфосалициловая кислота является наиболее эффективным диспергирующим агентом. Вероятно, в данном случае дисперги-

Таблица 2. Влияние ингибиторов на интенсивность межчастичного взаимодействия в системе железо (сталь) — продукты коррозии

Концентрация добавки, кг/м ³	Коэффициент налипания					
	Fe — FeO	Fe — Fe ₂ O ₃	Fe — продукты коррозии	Сталь — FeO	Сталь — Fe ₂ O ₃	Сталь — продукты коррозии
Сульфосалициловая кислота						
0	0,142	0,136	0,110	0,115	0,095	0,080
1	0,122	0,115	0,098	0,101	0,080	0,065
2	0,112	0,105	0,089	0,091	0,072	0,057
3	0,103	0,094	0,082	0,080	0,067	0,050
5	0,093	0,087	0,071	0,071	0,060	0,045
7,5	0,083	0,075	0,068	0,063	0,055	0,042
10	0,075	0,070	0,060	0,060	0,052	0,040
Тиосемикарбазид						
0	0,142	0,136	0,110	0,115	0,095	0,080
0,2	0,132	0,121	0,102	0,106	0,090	0,073
0,4	0,121	0,115	0,095	0,098	0,082	0,071
0,6	0,110	0,105	0,088	0,090	0,078	0,069
1,0	0,101	0,096	0,080	0,086	0,077	0,067
1,5	0,095	0,090	0,073	0,083	0,076	0,066
2,0	0,090	0,085	0,070	0,081	0,075	0,065
Сульфосалициловая кислота + тиосемикарбазид						
0 + 0	0,142	0,136	0,110	0,115	0,095	0,080
1 + 0,2	0,117	0,110	0,092	0,097	0,078	0,060
2 + 0,4	0,106	0,100	0,080	0,088	0,063	0,052
3 + 0,6	0,093	0,090	0,068	0,072	0,052	0,042
5 + 1	0,081	0,075	0,053	0,067	0,047	0,039
7,5 + 1,5	0,070	0,062	0,048	0,053	0,045	0,037
10 + 2	0,062	0,055	0,045	0,050	0,042	0,035
Ацетилмочевина						
0	0,142	0,136	0,110	0,115	0,095	0,080
0,2	0,136	0,125	0,105	0,110	0,090	0,076
0,4	0,125	0,120	0,098	0,102	0,089	0,075
0,6	0,115	0,110	0,092	0,096	0,087	0,074
1,0	0,109	0,102	0,085	0,094	0,860	0,073
1,5	0,103	0,098	0,082	0,092	0,860	0,072
2,0	0,100	0,095	0,080	0,090	0,085	0,072
Сульфосалициловая кислота + ацетилмочевина						
0 + 0	0,142	0,136	0,110	0,115	0,095	0,080
1 + 0,2	0,120	0,112	0,098	0,102	0,083	0,065
2 + 0,4	0,109	0,104	0,085	0,092	0,068	0,057
3 + 0,6	0,097	0,096	0,075	0,077	0,057	0,049
5 + 1	0,085	0,081	0,058	0,065	0,050	0,046
7,5 + 1,5	0,075	0,076	0,054	0,059	0,046	0,042
10 + 2	0,068	0,068	0,051	0,055	0,045	0,040

рующая способность вещества предопределена геометрическим строением молекулы. Значительные размеры молекулы предопределяют эффективное расклинивающее действие.

Изменение электрокинетического потенциала может быть связано не только с адсорбцией

молекул или ионов реагента, но и с агрегацией или диспергированием частиц. В таких случаях определение различных вкладов в величину электрокинетического потенциала необходимо проводить, исходя из гранулометрического состава исследуемых систем. Проведенные иссле-

дования показали, что введение в дисперсионную среду исследуемых веществ приводит к диспергированию частиц твердой фазы за счет увеличения положительного расклинивающего давления между частицами дисперсной фазы. Вероятно, диспергирующее действие указанных веществ обусловлено электрическим фактором.

Важное значение при проведении процесса имеет влияние исследуемых веществ на энергию взаимодействия между частицами ржавчины и поверхностью металла. Как показали проведенные исследования, введение в гидросуспензию указанных веществ приводит к уменьшению интенсивности взаимодействия частиц железа (стали) и частиц оксидов железа и продуктов коррозии (табл.2). Вероятно, это вызвано увеличением заряда взаимодействующих частиц и ростом адсорбционной составляющей расклинивающего давления, имеющей в данном случае отрицательное значение. Ускорение отделения ржавчины и окарины от поверхности металла позволяет сократить время проведения процесса травления поверхности, не ухудшая качества ее обработки.

Как видно из табл.2, во всех случаях эффективный коэффициент налипания в системе сталь — продукты коррозии металла меньше, чем в системе железо — продукты коррозии металла. На наш взгляд, это вызвано большей разницей в размерах частиц сталь — продукты коррозии, чем в случае железо — продукты коррозии. Мелкая частица, попадая в поле молекулярного притяжения большей за счет общего действия молекулярных, структурных и электростатических сил образует контактный ассоциат, стабильность и стойкость которого определяется соотношением вышеприведенных сил.

Большое значение для процессов межчастичного взаимодействия имеет соотношение размеров контактирующих частиц. С увеличением размеров частиц большой фракции интенсивность межчастичного взаимодействия уменьшается, что вызвано уменьшением количества эффективных столкновений, а также ростом гидродинамического сопротивления, в результате чего мелкие частицы вместе с потоком жидкости обтекают большие.

Проведенные исследования показали, что сохранение эффективности раствора химической обработки поверхности стали достигается за счет диспергирующего действия рекомендуемых добавок на продукты коррозии. Это приводит к увеличению площади контакта между частицами оксидов и рабочим раствором и, как следствие, к увеличению скорости их растворения в кислой среде. Определены механизм дей-

ствия ингибиторов растворения металлов в растворах их химической обработки, оптимальные концентрации веществ, при которых наблюдается существенное сокращение скорости растворения металла.

Таким образом, применение рекомендуемых веществ в растворах химической обработки поверхности металлов предотвращает непродуктивное растворение металла, образование дополнительных количеств оксидов азота и сточных вод, то есть значительно повышаются экологическая безопасность и технологические показатели проведения процесса.

Список литературы

1. Анощенко И.И. О растворении железа в смеси соляной и азотной кислот // Труды III Международного конгресса коррозии металлов. — М. : Мир, 1968. — Т. 2. — С. 203–208.
2. Акользин А.П., Жуков А.П. Кислородная коррозия оборудования химических производств — М. : Химия, 1985. — 240 с.
3. Антропов Л. И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. — Киев : Техника, 1981. — 183 с.
4. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. — М. : Металлургия, 1976. — 472 с.
5. Коррозионная стойкость оборудования химических производств : Способы защиты оборудования от коррозии : Справ. изд. / Под ред. Б.В.Строкана, А.М.Сухотина. — Л. : Химия, 1987. — 280 с.
6. Троке М., Пижетти Ж. Ингибирование кислотной коррозии цинка и железа солями фосфония // Защита металлов. — 1983. — Т. 29, № 15. — С. 717–721.
7. Сахненко Н.Д., Капустенко П.А., Вель М.В. Анализ питтинговости нержавеющей сталей в системах горячего водоснабжения // Там же. — 1998. — Т. 34, № 4. — С. 378–383.
8. Сахненко М.Д. Застосування системного підходу до визначення захисної дії протикорозійних покриттів // Укр. хім. журн. — 1997. — Т. 63, № 4. — С. 101–109.
9. Водянка В.Р., Борук С.Д., Кушнір О.В. Похідні тіоамідів як інгібітори розчинення чорних та кольорових металів в агресивних середовищах // III Всеукр. конф. «Домбровські хімічні читання — 2007» : Тези доп. — Тернопіль, 2007. — С. 138.
10. Борук С.Д., Макаров А.С., Водянка В.Р. и др. Высокоэффективный раствор для очистки поверхности изделий из черных металлов от ржавчины и окарины // Экологические и ресурсосбережение. — 2007. — № 3. — С. 27–30.
11. Пат. на корис. модель 23381 Укр. Склад для травления углеродистых сталей / А.С.Макаров, В.Р.Водянка, С.Д.Борук та ін. — Зареєстровано 25 травня 2007 року.

The Interpartial Interactions Intensity in Metal and Corrosion Products System Influence on the Parameters of Steel Surface Chemical Treatment Process

Boruk S.D., Vodyanka V.R.

Chernovtzi National University

It is displayed that steel etching solution of sulfosalicylic acids, carbamide derivatives and thiosemicarbazide insertion influences on interpartial interactions intensity in metal and corrosion products system. It is established that positive wedged pressure between metal surface and rust particles is produced by adsorption process. It allows to accelerate metal surface purification. The corrosion products particles aggregates destruction multiplies the contact area of working solution and increases their dissolution efficiency.

Key words: inhibitor, absorption ability, adsorption layer density, electrokinetic potential, sedimentation and aggregate stability.

Received September 12, 2009

УДК 666.762

Влияние газовой среды на структурно-фазовые превращения в системе огнеупор — Pb (PbO)

Бирюкова А.А.¹, Тихонова Т.А.¹, Боронина А.В.¹, Оспанов Н.А.²

¹ АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан

² ТОО «Корпорация Казахмыс», Балхаш (Казахстан)

Приведены результаты исследований влияния газовой среды на структурно-фазовые превращения, происходящие в системе огнеупор — Pb (PbO). Установлено, что независимо от среды обжига периклаз и магнезиальные силикаты не взаимодействуют с оксидом свинца. Шпинельные материалы разлагаются оксидом свинца с образованием новых свинецсодержащих соединений с участием полуторных оксидов и выделением оксида магния. Температурная область существования новообразованных алюминатов, ферритов и хроматов свинца различна.

Ключевые слова: огнеупор, периклаз, силикаты расплав, шлак.

Приведено результати досліджень впливу газового середовища на структурно-фазові перетворення, які відбуваються у системі вогнетрив — Pb (PbO). Встановлено, що незалежно від середовища випалювання периклаз та магнезійні силікати не взаємодіють з оксидом свинцю. Шпінельні матеріали розкладаються оксидом свинцю з утворенням нових свинецьвмісних сполук за участю полуторних оксидів та виділенням оксиду магнію. Температурна область існування новоутворених алюмінітів, феритів та хроматів свинцю різна.

Ключові слова: вогнетрив, периклаз, силікати, розплав, шлак.

Футеровка электропечи при переработке серебрястой пены электротермическим способом находится в постоянном контакте с агрессивным металлошлаковым расплавом, содержащим оксиды свинца и цинка, при одновременном

воздействии переменной среды, термических и механических напряжений.

Свинец вследствие легкоплавкости, подвижности и высокого удельного веса легко проникает в швы огнеупорной футеровки, заполняя