

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ

Завідувач випускової кафедри

_____ А. Д. Кустовська

«__» _____ 2021р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР
за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія»
освітньо-професійної програми «Хімічні технології палива та вуглецевих
матеріалів»

**Тема: «Механізм інгібуючої дії композиції на основі натрій нітриту з
поверхнево-активними речовинами при корозії сталі у водно-солевих
розчинах»**

Виконавець: Герасимчук К. І. студентка групи ХП-202 М _____

Керівник: проф. Ледовських В.М. _____

Консультант розділу «Охорона праці»: _____ Леонов В. І.

Консультант розділу «Охорона навколишнього середовища»

_____ Бовсуновський Є.О.

Нормоконтролер: _____ Максимюк М. Р.

Київ 2021

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»

ОПП «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач випускової кафедри

_____ А. Д. Кустовська

«__» _____ 2021р.

ЗАВДАННЯ

на виконання дипломної роботи

Герасимчук Катерини Ігорівни

1. Тема роботи: **«Механізм інгібуючої дії композиції на основі натрій нітриту з поверхнево-активними речовинами при корозії сталі у водно-сольових розчинах»** затверджена наказом ректора від 08 жовтня 2021 р. № 2189/ст.

2. Термін виконання роботи: з 11.10.2021 року по 31.12.2021 року

3. Вихідні дані до роботи:

- зразки сталі 08кп;
- нітрит натрію, метанітробензойна кислота, тетраніл, сульфонол;
- модель водопровідної води складу (по 0,3 г/дм³ гідрокарбонату натрію, хлориду натрію, сульфату натрію).

4. Зміст пояснювальної записки: Вступ. Розділ 1. Електрохімічна корозія. Розділ 2. Інгібіторний метод захисту металів від корозії. Розділ 3. Експериментальна частина. Розділ 4. Охорона праці. Розділ 5. Охорона навколишнього середовища. Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.

5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу: таблиці, рисунки.

6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Підпис керівника
1.	Пошук і оформлення літературного огляду.	10.09.21 – 27.09.21	
2.	Ознайомлення з методиками проведення експериментальних досліджень.	29.09.21	
3.	Одержання експериментальних даних по масометрії.	01.10.21 – 15.10.21	
4.	Одержання експериментальних даних за потенціостатичним методом.	19.10.21– 22.10.21	
5.	Обробка і узагальнення експериментальних результатів та оформлення експериментальної частини і висновків.	25.10.21 - 29.10.21	
6.	Проведення аналізу охорони навколишнього середовища та охорони праці.	01.11.21 – 08.11.21	
7.	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи, підготовка доповіді та презентації.	09.11.21 – 22.12.21	
8.	Захист дипломної роботи	23.12.21	

7. Консультанти з окремих розділів

	Консультант	Дата, підпис	
		Завдання	Завдання

Розділ	(посада, П.І.Б.)	видав	прийняв
Охорона навколишнього середовища	доц. Бовсуносський Є.О.		
Охорона праці	к.м.н., доц. Леонов В.І.		

Дата видачі завдання: «11» жовтня 2021р.

Керівник дипломної роботи _____ проф. Ледовських В.М.

Завдання прийняла до виконання _____ Герасимчук К. І.

Реферат

Пояснювальна записка до дипломної роботи «Механізм інгібуючої дії композиції на основі натрій нітриту з поверхнево-активними речовинами при корозії сталі у водно-сольових розчинах»: 94 сторінки, 26 рисунків, 9 таблиць, 60 використаних джерела.

Об'єкт дослідження: Корозійна та електрохімічна поведінка сталі у водно-сольових середовищах, а також за присутності композицій натрій нітриту з поверхнево-активними речовинами.

Предмет дослідження: бінарні композиції синергічної дії інгібіторів з ПАР на основі натрій нітриту з сульфаноном та тетранілом, а також технологічна рідина МОР-НАУ.

Мета дослідження: дослідження електрохімічної і корозійної поведінки сталі у нейтральних водно-сольових середовищах та в присутності сумішей інгібіторів і

ПАР, які входять до технологічної рідини МОР-НАУ, а також оцінка її протикорозійної ефективності.

В даній роботі досліджували інгібуючі властивості поверхнево-активних речовин в бінарних композиціях з натрій нітритом. Використовували методи масометрії, метод ізомолярних серій, вимірювання рН, вимірювання електродного потенціалу. Результати дипломної роботи рекомендується використовувати під час розробки мастильно-охолоджуючих рідин для покращення їх інгібуючих властивостей.

Методи дослідження: масометричний метод визначення швидкості корозії металу; метод ізомолярних серій, вимірювання рН, вимірювання електродного потенціалу.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА СТАЛІ, МЕТОД ІЗОМОЛЯРНИХ СЕРІЙ, ІНГІБІТОРНИЙ ЗАХИСТ, ІНГІБІТОРИ ОКСИДНОЇ І СОЛЬОВОЇ ПАСИВАЦІЇ, ЗОНА ПАСИВАЦІЇ, ЗАХИСТ ВІД КОРОЗІЇ.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	8
Розділ 1. ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОРОЗІЯ.....	12
1.1 Загальна характеристика електрохімічної корозії.....	12
1.2 Класифікація процесів корозії.....	14
1.3 Показники електрохімічної корозії та їх взаємозв'язок.....	17
1.4 Умови мимовільного перебігу електрохімічної корозії металів.....	19
1.5 Фактори впливу на процес корозії.....	22
1.6 Методи захисту сталі від електрохімічної корозії.....	26
Висновки до розділу 1.....	31
Розділ 2. Інгібіторний метод захисту металів від корозії.....	32
2.1 Загальна характеристика інгібіторів.....	32
2.2 Використання діаграми Пурбе та її застосування для розробки методів захисту металів від корозії.....	35
2.3 Інгібітори оксидної та сольової пасивації.....	39
2.4 Поверхнево-активні речовини як інгібітори в процесі корозії.....	41
Висновки до розділу 2.....	44
Розділ 3. Експериментальна частина.....	45
3.1 Вихідні дані.....	45
3.1.1 Модель водопровідної води.....	45
3.1.2 Характеристика нітриту натрію.....	46
3.1.3 Характеристика тетранілу і сульфонолу.....	47
3.1.4 Сталь 08кп.....	47
3.2 Методика виконання експерименту.....	49
3.2.1. Масометрія.....	49
3.2.2. Метод ізомолярних серій.....	53
3.2.3. Вимірювання електродного потенціалу.....	55
3.2.4. Вимірювання значення рН.....	56
3.2.5. Поляризаційні вимірювання.....	57
3.3 Обговорення результатів.....	60
Висновки до розділу 3.....	63

Розділ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ	67
4.1 Аналіз умов праці	67
4.1.1 Організація робочого місця	67
4.1.2 Мікrokлімат виробничих приміщень	68
4.1.3 Шкідливі речовини в повітрі робочої зони	68
4.1.4 Освітлення	69
4.1.5 Небезпека ураження електричним струмом	70
4.2 Розробка заходів з охорони праці	71
4.2.1 Методи нормалізації складу повітря робочої зони.	71
4.2.2 Застосування засобів захисту людини	71
4.3 Пожежна безпека	72
4.4 Розрахункова частина	73
Висновки до розділу 4	75
Розділ 5. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА	76
5.1 Токсичність тетранілу та сульфонолу	76
5.2 Негативний вплив розчинів ПАР на водне середовище та ґрунти	77
Висновки до розділу 5	84
Висновки	86
СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	88

ВСТУП

Актуальність теми. Руйнування металів під впливо корозії є вагомою проблемою експлуатації металовиробів, виробничого обладнання та будівельних конструкцій. За експертними даними, в Україні втрати від корозійного руйнування становлять 10-15 % усього металофонду країни або 4-5% національного валового продукту. Раніше, на кафедрі хімії і хімічної технології розробили технологічну рідину МОР-НАУ, до складу якої входять синергічні суміші ПАР та синергічні композиції інгібіторів. Попередні дослідження показали, що досліджувані ПАР мають високі значення поверхневої активності та високу протикорозійну ефективність у складі інгібіторних композицій. Проте не було досліджено протикорозійний вплив даних поверхнево-активних речовин на ефективність інгібіторів.

Інгібітори корозії – це комплекс спеціально підібраних речовин, які за певної концентрації здатні призупиняти процес корозійного руйнування металу. Зазвичай їх додають до складу корозійного середовища, захисних покриттів для металів та пакувальних засобів. Принципом їх захисної дії є зміна стану поверхні металу та кінетики загальної реакції.

Одним із найефективніших методів захисту металів від корозії є інгібітори, котрі активно застосовуються у різноманітних галузях промисловості. Даний метод захисту застосовують у водно-сольових розчинах, гетерогенних системах, розчинах кислот, атмосферних умовах.

Використання індивідуальних інгібіторів дають лише частковий захист. Застосування синергічних композицій надає високий ступінь захисту металів від корозійного руйнування. На кафедрі хімії і хімічної технології НАУ була розроблена синергічна композиція інгібіторів захисту сталі від корозії у водно-сольових середовищах на основі інгібіторів оксидної (нітрит натрію) та сольової (силікат натрію) пасивацій. Розроблена композиція показала високу ефективність у складі технологічної рідини (МОР) для процесів електроіскрової обробки сталі. Разом з цим, створені МОР містять ПАР для полегшення процесів обробки та підвищення

класу чистоти поверхонь. Саме тому доцільним стало дослідження впливу ПАР на пасивуючу і захисну дію нітриту.

Мета роботи. Дослідження електрохімічної і корозійної поведінки сталі у нейтральних водно-сольових середовищах та в присутності сумішей пасивуючих складових інгібіторів з ПАР, які входять до технологічної рідини МОР-НАУ.

Для того, щоб досягнути поставленої мети необхідним було вирішення наступних питань:

1. Проаналізувати літературні джерела, що освітлюють дану проблему.
2. Дослідити корозійну поведінку сталі в присутності окремих інгібіторів оксидної пасивації, а також їх бінарних композицій з ПАР.
3. Встановити екстремум ефективності композицій інгібіторів нітриту з ПАР і за допомогою методу ізомолярних серій.
4. Визначити корозійні електродні потенціали і рН синергічних композицій нітрит – сульфонол і нітрит-тетраніл.
5. Використовуючи діаграму Пурбе і поляризаційні вимірювання дослідити механізм дії окремих складових та їх сумішей на пасивацію і захист сталі у нейтральних водно-сольових середовищах.

Об'єкт дослідження. Корозійна та електрохімічна поведінка сталі у водно-сольових середовищах, а також в присутності сумішей інгібіторів з поверхнево-активними речовинами.

Предмет дослідження. Синергічні композиції інгібіторів оксидної і сольової пасивації, а також технологічна рідина МОР-НАУ.

Методи дослідження. Масометричний метод визначення швидкості корозії; метод ізомолярних серій, визначення рН, вимірювання електродного потенціалу, зняття поляризаційних кривих сталі у фоновому водно-сольовому розчині та в присутності композицій інгібіторів.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Досліджені композиції інгібіторів оксидної пасивації з ПАР і для порівняння сумішей нітриту з силікатом і показано синергічний характер дії сумішей.
2. Використовуючи метод ізомолярних серій визначені екстремуми ефективності синергічних композицій нітриту з ПАР і силікату.
3. Механізм дії досліджених синергічних композицій полягає в утворенні змішаних оксидних і сольових фазових плівок на поверхні металу.
4. Встановлено, що ефективна пасивація сталі від електрохімічної корозії в нейтральних водно-сольових середовищах відбувається при значеннях корозійних електродних потенціалів сталі і рН, які відповідно до діаграми Пурбе (Fe-H₂O), забезпечують термодинаміко стійкий стан гідроксиду феруму (III), який і забезпечує ефективну пасивацію сталі.

Практичне значення отриманих результатів.

Розроблена синергічна композиція інгібіторів оксидної пасивації на основі нітриту і ПАР, яка забезпечує ефективний захист сталі у нейтральних водно-сольових середовищах. Одержані результати доцільно використовувати для цілеспрямованої розробки технологічних рідин на основі інгібіторів і ПАР для процесів підготовки сталевих поверхонь.

Особистий внесок студентки у роботу.

Під час виконання роботи, студентка самостійно провела аналіз наукової літератури з досліджуваної теми. Спільно з керівником дипломної роботи опрацювала методи дослідження обраної теми і самостійно провела експериментальні дослідження ізомолярної серії, зміни масометричного показника, зняла показники рН досліджуваних розчинів та провела потенціостатичні вимірювання.

Студентка самостійно, з отриманих даних, побудувала графічні залежності та оформила дипломні роботи.

Обговорення та обробка отриманих результатів проводилися студенткою сумісно з науковим керівником.

Розділ 1. ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОРОЗІЯ

1.1 Загальна характеристика електрохімічної корозії

За характером перебігу корозійні процеси руйнування металу можуть перебігати за двома механізмами: хімічним та електрохімічним. Хімічна корозія є гетерогенною хімічною реакцією, яка перебігає в сухих газах та неелектролітах на одній ділянці металу. [1]

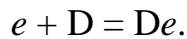
Під час хімічної корозії електричний струм не утворюється, оскільки не відбувається процес поділу на окремі стадії. Продукти, що утворилися в результаті корозії знаходяться лише на тій частині металу де є процес руйнування за рахунок однієї реакції.

В результаті контакту поверхні металу з електропровідним навколишнім середовищем виникає електрохімічна корозія. Дана корозія перебігає у водних розчинах електролітів на двох окремих ділянках між якими виникає електричний струм. Одночасно відбувається два процеси: анодний – окиснення металі і катодний – відновлення деполаризатора. Швидкість процесу перебігу на пряму залежить від електродного потенціалу металу. Термодинамічна нестійкість металів є однією з найголовніших причин виникнення електрохімічної корозії в їх навколишньому середовищі. Критерієм термодинамічної можливості перебігу електрохімічної корозії є те, що електродний потенціал металу менший за електродний потенціал деполаризатора.

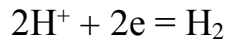
Процес розчинення металів у розчинах електролітів, є складним процесом, що складається з двох реакцій – катодної та анодної. Анодна реакція полягає у переході металу в розчин у вигляді його йонів:



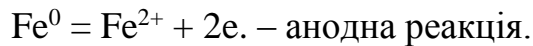
В свою чергу, катодна реакція - у відновленні деполаризатора за рахунок приєднання електронів, які віддає метал.



Як приклад, контакт заліза з розчином сульфатної кислоти ($w= 30\%$, $\rho = 1.27$ г/см³) у даному механізмі йони гідрогену виступають окисником:



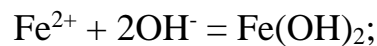
Забираючи електрони у заліза:



При дії розчиненого у воді кисню на залізо відбувається процес відновлення кисню з утворенням гідроксид йонів:



Вторинні реакції корозії відбуваються в розчині електроліту:



Під час процесу електрохімічної корозії відбувається утворення електричного струму за рахунок переходу електронів від анодної до катодної ділянки

Відповідно з класичною теорією електрохімічної корозії металів, ділянки катодних та анодних є просторово розділеними.

Під час розчинення металу, електрохімічні реакції і процес їх перебігу являє собою роботу гальванічних елементів. Принципова схема процесу електрохімічного розчинення металів зображена на Рис. 1.1.1. [2]

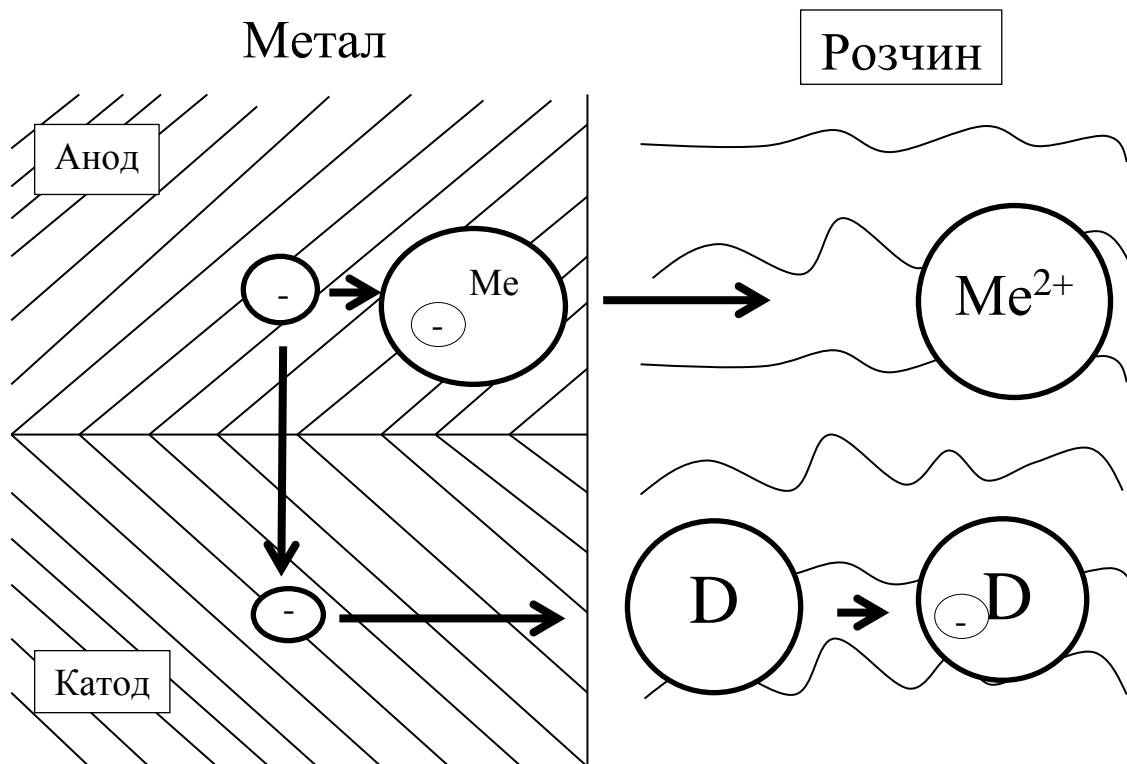


Рис. 1.1.1. Принципова схема корозійного процесу. D – катодний деполаризатор.

1.2 Класифікація процесів корозії

Процеси корозійного руйнування прийнято класифікувати за механізмом взаємодії між металічною речовиною та навколишнім середовищем; в залежності від виду корозійного середовища та умов перебігу процесу і за характером корозійних руйнувань. Корозійні процеси за механізмом перебігу є двох типів: хімічні та електрохімічні.

Хімічна корозія – це процес безпосередньої взаємодії між металом та корозійним середовищем під час якого відновлення деполаризатора та окиснення металу перебігають одночасно. Хімічна корозія відбувається в сухих газах або рідких неелектролітах. Середовищем хімічної корозії може бути чистий кисень, сухе повітря, чи вуглекисла суха водяна пара. Хімічну корозію поділяють на два типи: газова, при якій відбувається окиснення металу з підвищеними температурами та корозія в середовищі неелектролітів.

Для газової корозії характерна відсутність вологи на поверхні металу. Склад газового середовища та температура – є чинниками, які впливають на швидкість хімічної корозії. Прикладами хімічної корозії є корозії металу при термічній обробці та руйнування деталей в нагрівальній печі.

В неелектролітах корозія металів відбувається за рахунок прямої реакції між металом та речовиною неелектроліту. Органічні рідини виступають в ролі неелектролітів.

До електрохімічної корозії належать процеси прямої взаємодії металу з корозійним середовищем. Електрохімічна корозія поділяється на:

1. Атмосферна корозія – корозійне руйнування, яке відбувається під прямим впливом вологи з навколишнього середовища. Дане руйнування відбувається під час контакту металу і тонкого шару вологи, який конденсується, з кисневою деполяризацією. Конденсат на поверхні металу поглинає продукти згорання палива з повітря, а саме гідроген хлорид, хлор, сірчистий газ, оксиди нітрогену (IV) та інші агресивні речовини. Електрохімічна корозія металів з водневою деполяризацією перебігає в розчинах кислот. За цих умов деполяризатором виступають гідратовані йони H^+ .
2. Ґрунтова корозія – процес руйнування металу, що знаходяться в ґрунтах, переважно це електрохімічна корозія з кисневою деполяризацією. В якості електроліту виступають розчини речовин у підземній волозі. Основними чинниками, які мають вплив на швидкість ґрунтової корозії є хімічний склад підземних вод, її водопроникність, температура та інше. Також, великий вплив мають блукаючі струми та дія мікроорганізмів.

Різновидами корозії є:

1. Корозія під час тертя – процес руйнування поверхні металу, який відбувається за рахунок одночасного впливу середовища та процесу тертя.

2. Фретинг - корозія – процес, який перебігає під час переміщення двох поверхонь одна відносно одної в корозійному середовищі.
3. Корозійна кавітація – процес руйнування при ударному впливі на метал.
4. Корозійна ерозія – корозія поверхні металічного елемента за рахунок впливу середовища, що сприяє зношенню поверхні.
5. Контактна корозія – руйнування одного металів, що знаходяться в контакті між собою в електроліті і мають різні значення електродних потенціалів. Відбувається руйнування металу, що має менше значення електродного потенціалу.
6. Біокорозія – процес руйнування металу, під дією продуктів життєдіяльності мікроорганізмів.
7. Радіаційна – різновид корозії, що відбувається під впливом радіаційного випромінювання.

Існує два види корозії на які поділяють руйнування металів, а саме: загальна та місцева. Загальна корозійне руйнування відбувається по всій площі поверхні металу і поділяється на рівномірну нерівномірну. Під час місцевої корозії відбувається руйнування окремих ділянок поверхні металу.

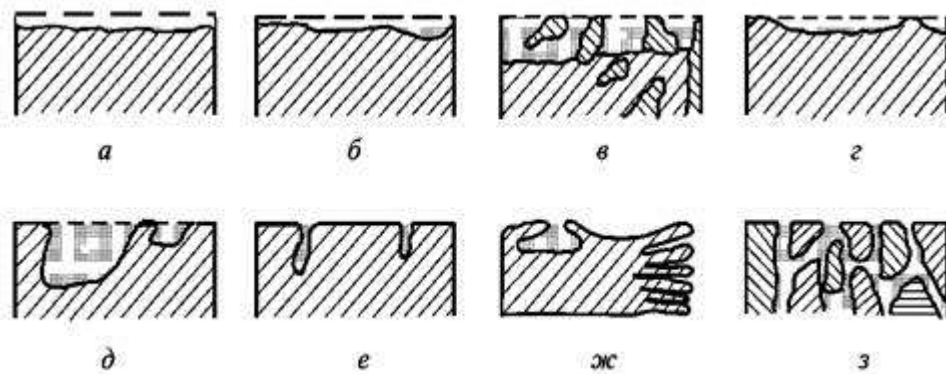


Рис. 1.2.1. Види корозії за характером руйнування:

а – загальна рівномірна; б – загальна нерівномірна; в – структурно-вибіркова; г – плямами; д – виразкова; е – пітингова; є – підповерхнева; ж – міжкристалітна.

В процесі вибіркової корозії руйнується одна структурна складова або один компонент сплаву.

Виразкова корозія – руйнування металу, що заглиблені в товщину.

Міжкристалічна корозія утворюється в результаті руйнування металу між зернами, оскільки відбувається окиснення розчинами кислот карбідів заліза і хрому в структурах нержавіючих сталей. Даний вид корозії є небезпечним, оскільки зовнішній вигляд металу залишається без змін. У зв'язку з утворенням між зернами пухких маломіцних продуктів руйнування, метал втрачає міцність та пластичність і легко руйнується. [3]

1.3 Показники електрохімічної корозії та їх взаємозв'язок

Кількісними показниками середньої швидкості електрохімічної корозії є струмовий, масометричний, глибинний та об'ємний показники. Час руйнування можливо визначити лише у тому випадку, якщо прослідкувати залежність обраного показника за певний період.

За допомогою масометричного показника можливо відслідкувати зміну маси металу (Δm , г) в результаті руйнування за проміжок часу (τ , годин) на одиницю кородуючої поверхні. Зміну маси зразку досліджуваного металу розраховують за формулою:

$$K (m) = \frac{m(0) - m}{S * \tau}; \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \cdot \text{год}}$$

Експериментально визначений масометричний показник, у випадку рівномірної корозії можливо обчислити глибинний, струмовий та об'ємний показники.

Глибинний показник дозволяє дослідити глибину на яку проникає корозія (вимірюється в міліметрах, h) в товщину металу за проміжок часу (рік, τ). Дану залежність відображає формула:

$$K(h) = \frac{h}{\tau}, \text{ мм/рік}$$

Значення величин K_h і K_m можливо зв'язати між собою. Глибину проникнення корозії позначимо h , а площу поверхні металу, що піддалась корозії – S . Отримуємо залежність, що відображає зменшення маси зразка:

$$\Delta m = S \cdot h \cdot \rho,$$

де ρ – густина металу, г/см^3 , а глибина проникнення корозії в товщину металу можемо виразити наступним чином:

$$h = \frac{\Delta m}{S \cdot \rho};$$

Останню використаємо для визначення глибинного показника:

$$K(h) = \frac{\Delta m}{S \cdot \rho \cdot \tau} = K(m) \cdot 8.76 / \rho, \text{ мм/рік}$$

Для використання K_m в $\frac{\text{г}}{\text{м}^2 \cdot \text{год}}$ і ρ в г/см^3 та отримання K_h у мм/рік необхідно використовувати відповідні множники:

$$K_h = K_m \cdot \frac{\text{Кількість годин у році}}{\rho \cdot 1000}, \text{ мм/рік}$$

$$\frac{\text{г}}{\text{м}^2 \cdot \text{год}} \quad \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$$

Об'ємний показник відображає відношення поглинутого або виділеного об'єму газу, приведений до нормальних умов, в процесі руйнування металу, до площі металу, що прокородувала за певний період:

$$K_v = \frac{V(0)}{S\tau}, \text{ см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{год}$$

Взаємозв'язок масометричного і об'ємного показників відображаються за допомогою рівняння реакції і розрахунків через кількість речовини (моль).

Струмний показник:

$$i = I/S \text{ (A/cm}^2\text{)}.$$

Залежність двох показників – масометричного та струмного, виражається формулою:

$$i_{\text{кор}} = K_m \frac{z \cdot F}{M(\text{Me}) \cdot 10^4 \cdot 3600}, \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$$

При дослідженні корозії тонкого металу використовують показник зміни електричного опору.[4,7]

1.4 Умови мимовільного перебігу електрохімічної корозії металів

Зазвичай, хімічне обладнання використовують в таких умовах, які сприяють швидкому розвитку корозії металів. Такими умовами є: контакт металів різного типу (контактна корозія); наявність щілин та зазорів у конструкції (щілинна корозія); одночасна дія електроліту та механічних навантажень (корозійне розтріскування).

Контактна корозія виникає в результаті контакту двох металів, що знаходяться у розчині електроліту. Коруде той метал, котрий має менше значення електродного потенціалу. Метал з більшим потенціалом перестане кородувати або ж даний процес сповільнюється. Схема контактної корозії, зображена на Рис. 1.4.1.

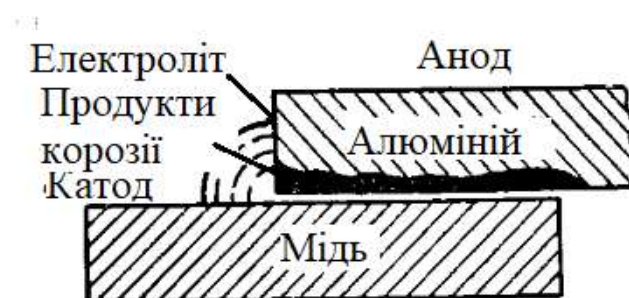


Рис. 1.4.1. Схема контактної корозії.

Значення контактної корозії є пропорційним силі струму корозійної пари I , і приблизно може бути визначене за формулою:

$$I = (E_k - E_a) / \left(\frac{\rho_k}{F_k} + \frac{\rho_a}{F_a} + R \right),$$

де, E_k і E_a – потенціали катода і анода; ρ_k і ρ_a – ступінь поляризації катода і анода; F_k і F_a – площі катода і анода; R – омичний опір.

Умовно допустимими є ті контакти, за яких відбувається періодична очистка від продуктів корозії. Сталеві деталі піддаються корозійному руйнуванню при прямому контакті з міддю та мідними сплавами, нікелем та нікелевими сплавами, нержавіючими сталями. Деталі з цих сплавів варто піддавати оцинковуванню або кадмуванню.

Співвідношення площин, які контактують між собою, не мають вагомого значення. Ті ділянки металу, що не мають прямого контакту між собою, практично не беруть участі в роботі корозійної пари за рахунок великого омичного опору.

При контакті металів, коли один з них має більше значення електродного потенціалу можливе посилення процесу корозії того металу, що знаходиться в звичайних умовах в пасивному стані в наслідок процесу катодної поляризації, що призводить до відновлення захисних плівок.

В результаті утворення зазорів між двома поверхнями виникає щілинна корозія. Дана корозія пов'язана з тим, що корозійним агентам та пасиваторам з розчину електроліту важко потрапити в щілину, та з ускладненим процесом вилучення продуктів корозії. Варто враховувати, що у вузьку щілину ускладнений доступ кисню. Принципова схема щілинної корозії зображена на Рис. 1.4.2. Пришвидшення процесу щілинної корозії можна уникнути за наявності достатньої кількості інгібітору в електроліті.

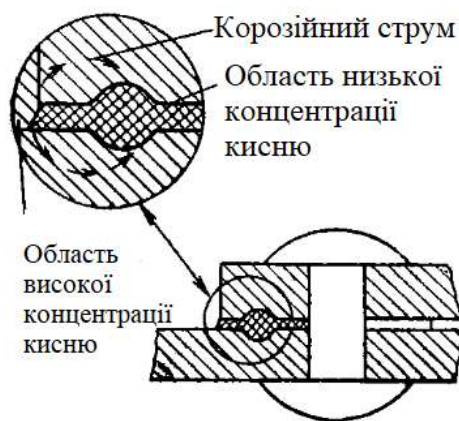


Рис. 1.4.2. Схема щілинної корозії.

Корозійно-механічне руйнування металів відбувається за рахунок одночасної взаємодії корозійного середовища та механічних напружень. Основні види корозійного руйнування: фретинг-корозія, корозійна втома, корозійна ерозія, корозійне розтріскування, сульфідне розтріскування, кавітація.

Корозійне розтріскування – це процес руйнування металу, що відбувається в результаті одночасної дії двох процесів – корозійного середовища та розтягування. На можливість руйнування металу впливають наступні фактори: рН розчину, характер і концентрація йонів в розчині, фізико-механічні властивості металу, наявність кисню та інших напружень, стан його поверхні та інші. Захисні покриття знижують агресивний вплив корозійного середовища, що сприяє підвищенню витривалості сталі.

Корозійна втома відбувається при одночасній дії циклічних напружень та корозійного середовища. Саме руйнування відбувається раніше, аніж при тих же умовах, але в сухій атмосфері.

Фретинг-корозія або корозійна ерозія – це механічна чи абразивна дія на метал іншого тіла, що за наявності корозійного середовища, чи впливу газового або рідинного середовища, призводить до пришвидшення руйнування внаслідок зносу захисної плівки. [5]

1.5 Фактори впливу на процес корозії

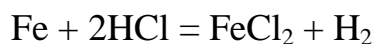
Швидкість процесу корозійного руйнування залежить не лише від термодинамічної стійкості металів чи сплавів, їх здатності до пасивації, але й інших чинників, що називають внутрішніми та зовнішніми факторами корозії. До зовнішніх факторів відносять природу, температуру при якій відбувається корозійний процес, склад і концентрацію агресивного середовища, швидкість руху потоку, тиск та інші. До внутрішніх факторів ті, що походять від природи й будови металу чи сплаву, його структурних особливостей, тисків, виникаючих в них, методів його обробки та інші. [25]

Безпосередньо на процес корозійного руйнування металів впливають такі чинники:

1. рН середовище;
2. Склад і концентрація нейтральних розчинів;
3. Концентрація розчиненого кисню;
4. Температура;
5. Швидкість руху розчину;
6. Тиск;

Одним з найвагоміших чинників впливу на корозію є концентрація йонів гідрогену у розчині. Значення рН впливає на процеси ті, які відбуваються на катодних ділянках з подальшою водневою та кисневою деполяризацією. В даних реакціях приймають участь йони H^+ і OH^- тому зміни, що відбуваються зі значенням рН можуть викликати посилення чи пригнічення корозійного руйнування. Зміна концентрації йонів H^+ не впливає на анодний процес.

При збільшенні рН, потенціал водневого електрода стає позитивнішим, тому катодні процеси деполяризації відбуваються легше. При збільшенні значення рН швидкість корозії в розчинах кислот збільшується. Дана закономірність справедлива лише для кислот, які не є одночасними окисниками, наприклад при процесі корозії заліза в соляній кислоті.



При високій концентрації кислот окисників, відбувається процес пасивації деяких металів (Fe, Al та інші). Велике значення має вплив рН на розчинність продуктів корозії і процесу утворення захисних плівок на поверхні металу. При використанні деяких кислот, де утворюються нерозчинні продукти корозії, швидкість корозії зменшується.

Швидкість корозії заліза при $\text{pH} > 10$ різко знижується, оскільки в результаті утворюються нерозчинні гідроксиди заліза II і III. При $\text{pH} > 14$ швидкість корозії пришвидшується за рахунок процесу розчинення продуктів корозії в концентрованому розчині лугу з наступним утворенням фератів. В області рН (4 - 9) концентрація йонів H^+ слабо впливає на швидкість корозії заліза. [27]

Також на швидкість корозії впливає концентрація і склад нейтральних розчинів. В результаті взаємодії хлористих, азотних та сірчаноокислих солей лужних металів з деякими металами утворюються розчинні анодні та катодні продукти. Утворення нерозчинних продуктів корозії, призводить до різкого зниження швидкості корозійного руйнування. Характер аніону також має вплив на швидкість корозії більшості металів в розчинах солей. Прикладом даного впливу є корозійне руйнування заліза в розчинах солей ряду галогенних кислот. Найслабше корозія відбувається в солях йодидної кислоти, а найшвидшим процес руйнування відбувається в розчині фторидної кислоти. Дана залежність описана на Рис. 1.5.1.

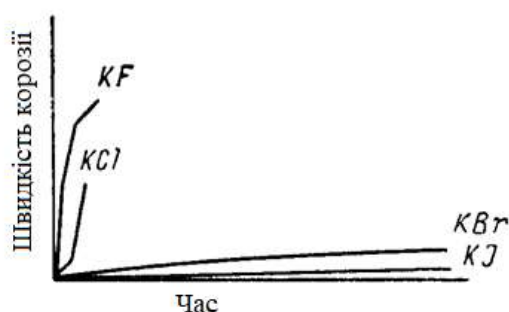


Рис. 1.5.1. Вплив природи аніона галогену на швидкість корозії заліза.

Необхідно зауважити, що в разі лімітування катодною реакцією, на швидкість впливають і певні катіони. Відомо, що катіони Fe^{3+} і Cu^{2+} пришвидшують процес корозійного руйнування, так як є можливим процес відновлення їх катіонів з нижчим значенням валентності. На швидкість руйнування, також впливає концентрація солей в розчині. На Рис.1.5.2. зображена крива залежності швидкості процесу корозії металів від концентрації нейтральних солей у нерухомому електроліті. Зростання концентрації солі (до 0,1 – 0,2н), збільшує швидкість корозії, а потім поступово знижується, дане явище характерне для більшості металів. Наявність точки максимуму на кривій пояснюється збільшенням концентрації солі, що збільшує електропровідність електроліту і активує анодний процес, тим самим пришвидшує процес корозійного руйнування. Але висока концентрація солі у розчині, сприяє зниженню розчинності кисню, що сповільнює корозію.

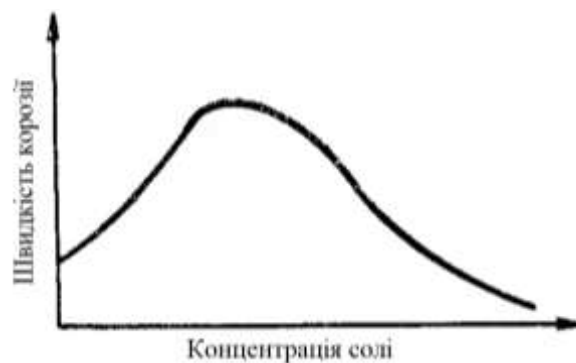


Рис. 1.5.2. Залежність швидкості корозії металів від концентрації нейтральної солі в середовищі.

Швидкість корозійного руйнування в нерухомих розчинах визначається процесом підведення до металу розчиненого кисню за рахунок кисневої деполяризації. [26]

Кисень може впливати на корозію як позитивно так і негативно. Посилення процесу руйнування металу спостерігається у випадку якщо кисень є деполяризатором на катодних ділянках або ж у випадку, якщо відбувається нерівномірна аерація. Збільшення концентрації кисню в розчині, може відбутися

його позитивна дія у зв'язку з процесом пасивації металу. На Рис.1.5.3 зображений вплив концентрації розчиненого кисню на швидкість корозійного руйнування заліза.

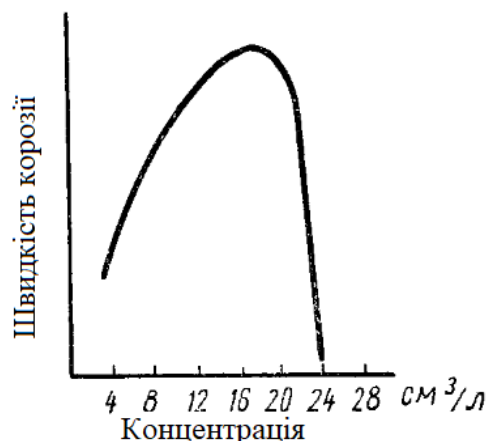


Рис.1.5.3. Вплив концентрації розчиненого кисню на швидкість корозії заліза (pH = 7)

Температура має сильний вплив на швидкість корозії. Зазвичай, при збільшенні температури, швидкість руйнування металу також збільшується. Це пояснюється омичним опором електролітів та пришвидшенням катодних та анодних процесів. [30]

Якщо процес корозії відбувається з водневою деполяризацією, то швидкість процесу руйнування підвищується зі збільшенням температури за рахунок зниження перенапруги водню.

Якщо корозійне руйнування відбувається з кисневою деполяризацією, то збільшення температури пришвидшує корозію за рахунок пришвидшення процесу дифузії кисню і зниження напруження іонізації кисню.

Однак, інколи, швидкість процесу корозії при збільшенні температури може зменшуватись. Це пов'язано зі зменшенням розчинності кисню, або утворенням захисних властивостей у продуктів корозії.

На процес руйнування також впливає швидкість якою рухається розчин навколо металу. Під час корозії металу з кисневою деполяризацією, рух розчину підводить кисень до катодних ділянок, руйнуванню захисної плівки на поверхні металу,

видаленню продуктів корозії, що утворюються поблизу поверхні металу. Всі дані фактори пришвидшують процес корозії. Швидкість руху розчину мало впливає на корозію з водневою деполяризацією.

Підвищений рух розчину, спостерігається активне руйнування металу, що називається ударною корозією. Даний вид корозії спричинений взаємодією агресивного середовища та ерозії.

Тиск також впливає на корозію за рахунок зміни розчинності газів, що беруть участь в електрохімічних процесах і виникнення механічних напруг в металі. [41]

Високе значення тиску має підвищений вплив на корозію, що відбуваються з кисневою деполяризацією. Також підвищений тиск пришвидшує корозійне руйнування у зв'язку з полегшенням гідролізу багатьох солей. Зазвичай, підвищений тиск значно пришвидшує процес корозійного руйнування за високих температур. [6]

1.6 Методи захисту сталі від електрохімічної корозії

При використанні хімічного обладнання метали піддаються корозії, що призводить до їх передчасного виходу з ладу. Швидкість корозії залежить від матеріалу з якого виготовлене обладнання, особливості його конструкції, природи агресивного середовища та умови експлуатації даного обладнання. Корозійне руйнування металу можна сповільнити: ізоляцією поверхні металу, зміною стаціонарних потенціалів, пасивацією, нанесенням захисного покриття, зниженням концентрації окисника в корозійному середовищі та іншими. Методи захисту металів від корозійного руйнування відрізняються за механізмом дії і методом застосування даного виду захисту. Захист металів від електрохімічної корозії поділяють на:

- методи, які спрямовані на сповільнення переважно катодних процесів (використання катодних інгібіторів, зменшення концентрації катодних деполяризаторів в розчині, застосування електрохімічного катодного захисту, зниження катодних включень в сплаві);

- методи, які призупиняють, анодний процес (використання анодних інгібіторів та пасиваторів, легування славу для підвищення пасивації, застосування анодного електрохімічного захисту);
- методи, що сприяють збільшенню омичного опору системи (застосування ізоляційних прокладок між анодними та катодними ділянками);
- методи, що сприяють зниженню термодинамічної нестабільності корозійної системи (легування термодинамічно нестійкого металу великою кількістю стабільного компоненту, покриття активного металу суцільним шаром термодинамічно стійкого металу, повна ізоляція металу від корозійного середовища);
- змішані методи, що впливають одночасно на декілька стадій корозійного процесу.

Найефективнішими є ті методи, що спрямовані на призупинення основної лімітуючої стадії процесу електрохімічної корозії. Використання методів захисту, що зменшують ступінь термодинамічної нестійкості системи, завжди будуть сприяти зниженню швидкості корозійного руйнування металів. При одночасному застосуванні декількох методів повного захисту від корозії досягнути набагато легше. Наприклад, за рахунок додавання анодних інгібіторів (пасиваторів), відбувається покращення протикорозійного захисту за рахунок додавання катодних присадок в сплав або за рахунок процесу анодної поляризації. [8]

Легування металів відбувається за рахунок додавання допоміжних металів до основного (нікелю, хрому, титану та молібдену), за рахунок чого утворюються пасивні оксиди плівки на поверхні металу. Легування металів може бути об'ємним та поверхневим. Об'ємне - додаткові метали вводяться до всього об'єму. Поверхнєве легування відбувається за рахунок введення додаткових металів лише в поверхневий шар.

Завдяки процесу легування змінюється поверхнева властивість металів. Зміни відбуваються за рахунок нанесеного ізоляційного покриття, яке може бути

металевим та неметалевим.[34] Металеві покриття, в свою чергу, бувають двох видів – катодні та анодні. Катодні - це ті покриття, за рахунок яких відбувається локалізація катодних процесів контактної корозії. Механізм розподілу катодних та анодних процесів під час часткового руйнування катодного покриття зображений на рис. 1.6.1.

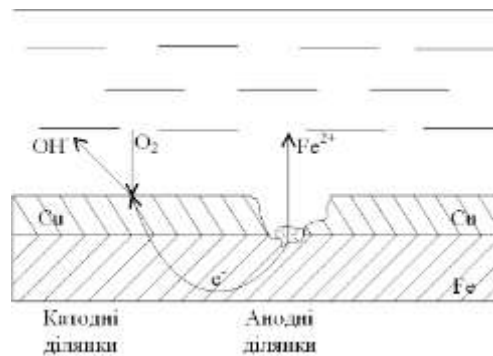
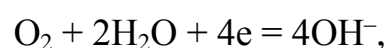


Рис.1.6.1. Механізм розподілу катодних та анодних процесів при частковому руйнуванні катодного покриття.

Сутність катодного покриття полягає у механічному екрануванні основного металу. Під час руйнування даних покриттів утворюються контактні пари, які, прискорюють процес корозійного руйнування катодного покриття.[37]

Катодний процес корозії:



До групи анодних покриттів відносять метали з меншим значенням електродного потенціалу ніж потенціал основного металу. Механізм розподілу катодних та анодних процесів під час часткового руйнування анодного покриття зображений на рис. 1.6.2.

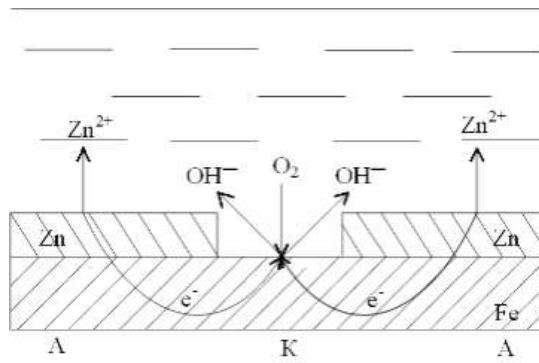
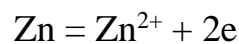


Рис.1.6.2. Механізм розподілу катодних та анодних процесів при частковому руйнуванні анодного покриття.

Під час руйнування анодного покриття основний метал не піддається корозії, утворене покриття виконує роль протектора.

Анодний процес корозії:



Основний принцип роботи електричних методів – це зміна електрохімічних властивостей металів під впливом поляризаційного струму.[45]

Одним з найпоширеніших методів є катодний захист металів, під час якого відбувається накладання на нього катодної поляризації від зовнішнього джерела струму, що зображено на рис. 1.6.3.

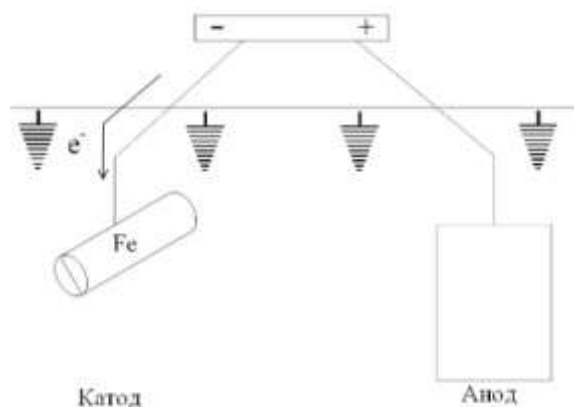
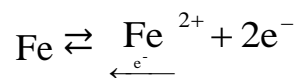


Рис.1.6.3. Схема катодного захисту сталі

Швидкість анодної реакції іонізації металу зменшується в результаті зміщення потенціалу металу у бік електронегативних значень:



В результаті утворення гальванічної пари з більш активним металом, який розчиняється і утворює електричний струм, можливо досягнути катодної поляризації металу. Даний метод захисту називається протекторним (рис. 1.6.4.).

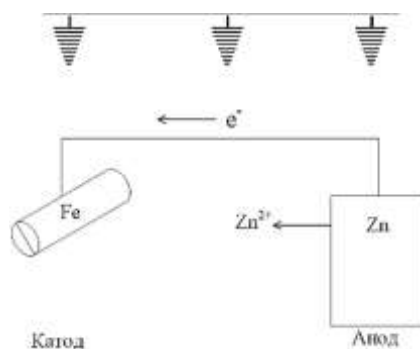


Рис.1.6.4. Схема протекторного захисту сталі.

Також є методи котрі пов'язані зі зміною властивостей корозійного середовища.

Один з таких методів це зменшення агресивних компонентів у середовищі (приведення значення рН до нейтрального, деаерація розчинів газами, вилучення кисню за допомогою відновників: $\text{O}_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_3 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4$).

Також використовують метод під час якого вводять спеціально підібрані речовини у попередньо визначеній кількості у корозійне середовище.

Для нейтральних водно-сольових розчинів найчастіше використовують неорганічні речовини аніонного типу. Гальмівну дію спричиняє утворення захисних оксидних плівок за рахунок окиснення поверхні металу або з утворенням за участю продуктів корозії важкорозчинних сполук. [24]

Висновки до розділу 1

У нейтральних водно-сольових середовищах переважно відбувається електрохімічна корозія з кисневою деполяризацією. Деполяризатором виступає кисень, що розчинений у воді. Дане корозійне руйнування відбувається на двох окремих ділянках, між якими виникає певний електричний струм, анодний та катодний.

Швидкість перебігу корозійних процесів, які пов'язані між собою визначається наступними показниками: масометричний, струмовий, глибинний та об'ємний.

Термодинамічний критерій мимовільного перебігу електрохімічної корозії є той де електродний потенціал деполяризатора (окисника) є більшим за електродний потенціал кородуючого металу

Ключовими факторами, що збільшують швидкість корозійних процесів є: підвищення температури, концентрація деполяризатора, контакт двох різних металів, перемішування розчину електроліту та тиск у випадку процесу газової корозії.

Найбільш розповсюдженими методами захисту сталі від електрохімічного корозійного руйнування є: додавання легуючих добавок (Ni, Cr, Ti, Mn), захист зовнішнім струмом (катодний захист), анодна поляризація, використання протекторів і лакофарбових покриттів.

Розділ 2. Інгібіторний метод захисту металів від корозії

2.1 Загальна характеристика інгібіторів

Інгібіторами корозії називають хімічні сполуки, які, знаходячись в корозійній системі в достатній концентрації, уповільнюють процес корозії без значної зміни концентрації одного з корозійних реагентів. Інгібіторами можуть виступати як сполуки, так і композиції.

Захисні властивості інгібіторів корозійного руйнування кількісно оцінюють: ступенем захисту Z , коефіцієнтом гальмування, мінімальною концентрацією інгібітору в розчині. Ефективність інгібітору залежить від природи металу, складу середовища та умов за яких відбувається процес корозійного руйнування.

У кислих розчинах в якості інгібіторів корозії застосовують переважно органічні речовини (ПАР), які мають функціональні групи з атомами нітрогену, сульфуру, кисню. Інгібуюча дія кислотної корозії відбувається за рахунок їх адсорбції на поверхні металу, а також гальмуванням адсорбованими молекулами або іонами катодного та анодного процесів, що знижує загальну швидкість корозії. [42]

Коефіцієнт гальмування відображає у скільки разів знижується швидкість корозії у разі застосування інгібітора. Саме цей критерій оцінює ефективність інгібіторів:

$$\gamma = \frac{K_m^-}{K_m^-(\text{ін.})},$$

де K_m^- і $K_m^-(\text{ін.})$ – відповідно показники корозії металу у середовищі без інгібіторів і за їх присутності, або за ступенем захисту, який відображає на скільки знижується швидкість корозії:

$$Z = \frac{K_m^- - K_m^-(\text{ін.})}{K_m^-}; \quad Z = 1 - \frac{1}{\gamma},$$

чи у відсотках:

$$Z = \frac{K_m^- - K_m^-(\text{ін.})}{K_m^-} \cdot 100\% ; \quad Z = \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) \cdot 100\%$$

Інгібітори корозії можуть відрізнятись за характером та механізмом дії, за хімічною природою середовища, ступенем захисту поверхні. За характером захисної дії, інгібітори поділяють на анодні, катодні та змішані. [9]

Класифікація інгібіторів за механізмом дії:

- пасивуючі інгібітори;
- адсорбційні інгібітори.

Пасивуючі інгібітори – окисники, які захищають поверхню металу і змінюють значення потенціалу в бік позитивних значень. Також, є інгібітори сольової пасивації (силікати та фосфати), що зв'язують йони Fe^{2+} у нерозчинні силікати та фосфати. Інгібітори пасивації є ефективнішими за адсорбційні. Пасивацію металу, також можуть забезпечувати ті речовини, котрі не є окисниками. З йонами металу вони утворюють важкорозчинні солі.

Адсорбційні інгібітори корозійного руйнування адсорбуються на поверхні металу, утворюючи плівку і призупиняючи перебіг електрохімічних реакцій. Адсорбційними інгібіторами, зазвичай, є поверхнево активні речовини, а також органічні сполуки, які зміщують корозійний потенціал в бік позитивних значень.

Адсорбція інгібіторів корозії і формування важкорозчинних сполук пов'язані з гідрофобністю поверхні та зарядом частинок, їх можливістю утворювати хімічні зв'язки з металом. [49]

За хімічною природою інгібітори поділяються на:

- органічні;

- неорганічні;
- летючі.

Неорганічними інгібіторами є деякі пасиватори, катодні, анодні та плівкоутворюючі. Окиснювальна властивість інгібітору може збільшувати його захисні властивості, але ці властивості залежать від рН середовища і наявності агресивних компонентів в ньому, які є активаторами корозії. В першу чергу аніонів Cl^- , Br^- , I^- , CNS^- , HS^- та нижчих органічних кислот. До неорганічних інгібіторів відносять: хромати, нітрити, дихромати, фосфати, полі фосфати, молібдати, силікати. Дані інгібітори запобігають процесу утворення солей. За недостатньої або надлишкової кількості, вони сприяють локальній корозії. [32]

Органічні інгібітори виявляють змішаний вплив. Вони уповільнюють як катодні, так і анодні процеси корозії. Для сповільнення пітингового корозійного руйнування аніонні інгібітори є більш ефективними. [23]

Також, інгібітори корозії поділяють за типом корозійного середовища:

- кислотні корозійні середовища;
- сірководневої корозії;
- нафтових середовищ;
- нейтральних водно-сольових корозійних середовищ;
- атмосферної корозії.

В кислотних середовищах зазвичай застосовують поверхнево-активні речовини, які призупиняють процес корозійного руйнування за рахунок адсорбції. Захисна дія ПАР відбувається за рахунок часткового блокування поверхні металу (θ) сігма та зміною енергії активації (ΔA) на вільних ділянках. Зміни в енергії активації можливі за рахунок зміни будови подвійного електричного шару - величини потенціалу, або ж з блокуванням найактивніших місць поверхні металу, що піддаються корозії. Інгібітори поділяють на блокувальні ($Z=\theta$, $\Delta A=0$), активаційні ($\theta \approx 0$, $Z \neq 0$, $\Delta A \neq 0$) та змішані ($\theta > Z$, $\Delta A \neq 0$).

На дію інгібіторів також впливають їх фізико-хімічні властивості. Катодні та анодні інгібітори сповільнюють перебіг електродних реакцій, змішані інгібітори здатні змінювати швидкість обох реакцій. [10]

2.2 Використання діаграми Пурбе та її застосування для розробки методів захисту металів від корозії

Використання інгібіторів дозволяє захистити метал від електрохімічної корозії за рахунок утворення на його поверхні фазових неметалевих пасивуючих плівок.

Зменшення швидкості корозійних процесів відбувається за рахунок гальмування катодної або анодної реакцій корозії. Завдяки прямому і боковому підводу молекули кисню до поверхні металу, ускладнюється процес гальмування катодної реакції, тому більш ефективним є гальмування анодного процесу. Для цілеспрямованого створення інгібіторних композицій синергічної дії і визначення областей потенціалів і рН, за яких відбувається пасивація металу, доцільно застосовувати діаграму Пурбе. Ця діаграма являє собою графічну залежність електродних потенціалів усіх можливих рівноваг в системі Fe — H₂O від рН. Дана діаграма дає можливість визначити термодинамічні умови, а саме області потенціалів і рН за яких перебігає електрохімічна корозія, а також умови виникнення пасивного стану металу.

Хімічні рівноваги в системі Fe — H₂O, а також значення їх електродних потенціалів наведені в таблиці 2.2.1.

Таблиця 2.2.1.

Електродний потенціал, В	Електродна рівновага	Позначення лінії на рис. 2
$E_1 = -0,440 + 0,0296 \cdot \lg a_{Fe^{2+}}$	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	1
$E_2 = 0,047 - 0,059 \cdot pH$	$Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- = Fe + 2H_2O$	2
$E_3 = 0,493 - 0,0886 \cdot pH + 0,0296 \cdot \lg a_{HFeO_2^-}$	$HFeO_2^- + 3H^+ + 2e^- = Fe + 2H_2O$	3
$E_4 = 1,057 - 0,1766 \cdot pH - 0,0592 \cdot \lg a_{Fe^{3+}}$	$Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^- = Fe^{2+} + 3H_2O$	4
$E_5 = 0,179 - 0,0592 \cdot pH$	$Fe(OH)_3 + H^+ + e^- = Fe(OH)_2 + H_2O$	5
$E_6 = -0,810 - 0,059 \cdot \lg a_{HFeO_2^-}$	$Fe(OH)_3 + e^- = HFeO_2^- + H_2O$	6
$pH = 1/2 (13,29 - \lg a_{Fe^{2+}})$	$Fe^{2+} + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+$	7
$pH = 18,30 - \lg a_{HFeO_2^-}$	$HFeO_2^- + H^+ = Fe(OH)_2$	8
$E_9 = 0,771 - 0,0592 \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	9
$pH = 1/3 (4,84 - \lg a_{Fe^{3+}})$	$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+$	10
$E_H = 0,186 - 0,0592 \cdot pH$	$2H^+ + 2e^- = H_2$ $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$ [PH ₂ = 5 · 10 ⁻⁷ атм]	a
$E_{O_2} = 1,218 - 0,0592 \cdot pH$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$ [PO ₂ = 0,21 атм]	b

На рис 2.2.1 наведена графічна залежність електродних потенціалів хімічних рівноваг від рН в системі Fe-H₂O.

Лінія 1 відповідає хімічній рівновазі $Fe^{2+} + 2e^- = Fe^0$, і розташована паралельно тому, що в даній рівновазі беруть участь тільки електрони. Лінія 1 при збільшенні рН до 10 переходить у лінію 2, яка відповідає рівновазі $Fe^0 + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e^-$. Ця лінія розташована під нахилом тому, що у відповідній рівновазі беруть участь як електрони так і йони H⁺. При подальшому підвищенні рН більше за 12, лінія 2 переходить у лінію 3, яка відповідає рівновазі $Fe(OH)_2 = HFeO_2^- + 3H^+ + 3e^-$. Лінія 4 знаходиться під нахилом і відповідає рівновазі $Fe^{2+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^-$, яка переходить у лінію 5, що відповідає рівновазі між гідроксидами Fe(OH)₂ і Fe(OH)₃.

За рН 12 лінія 5 переходить у лінію 6, яка відповідає рівновазі між Fe(OH)₃ і HFeO₂⁻ лінії, 7, 8, 10, відповідають хімічним рівновагам утворення важкорозчинних гідроксидів Fe (II) та Fe (III).

Лінія 9 розташована горизонтально і відповідає рівновазі між катіонами Fe³⁺ і Fe²⁺. Лінії діаграми поділяють площину графіку на області потенцілів і рН за яких термодинамічно стійкою є тільки одна форма заліза (молекули або йони).

Область потенціалів і рН між осями координаті лініями 1,2,3 відповідає термодинамічно стійкому стану металевого заліза. В області потенціалів між лініями 1, 7, 4, 9, залізо зазнає корозії з утворенням гідратованих йонів Fe^{2+} . За високих значень потенціалів і низьких значень рН продуктом корозії заліза є гідратовані йони Fe^{3+} , які відповідають області між лініями 9 і 10. Між лініями 3, 8, 6 розташована область термодинамічно стійких аніонів $HFeO_2^-$ - амфотерний стан заліза за якого відбувається корозія за рН більше 12.

Область між лініями 2, 7, 5, 8 відповідає термодинамічно стійкому гідроксиду Fe 2, а область вище лінії 10, 4, 5, 6 – гідроксиду Fe (III). Гідроксиди заліза (II) і (III) формують на поверхні металу захисні фазові пасивуючі плівки, утворення яких призводить до гальмування швидкості корозійних процесів. Слід відмітити більш високі захисні ефекти гідроксиду феруму (III) порівняно з гідроксидом феруму (II) ,що пов'язано з його меншим значенням добутку розчинності.

На діаграмі наведені лінії a і b, які відповідають рівновагам водневого і кисневого електродів, області потенціалів і рН, які розташовані нижче цих ліній вказують на термодинамічну можливість перебігу електрохімічної корозії як з водневою так і з кисневою деполяризацією. За допомогою рівняння Нернста можна розрахувати електродні потенціали водневого і кисневого електрода і визначити можливість перебігу корозійних процесів. Якщо електродний потенціал і рН області термодинамічної стійкості є меншими за потенціал і рН цих електродів, то корозія перебігає.

Область потенціалів і рН між лініями a і b характеризується термодинамічною можливістю перебігу електрохімічної корозії тільки з кисневою деполяризацією, а вище лінії b – корозія взагалі неможлива. [50]

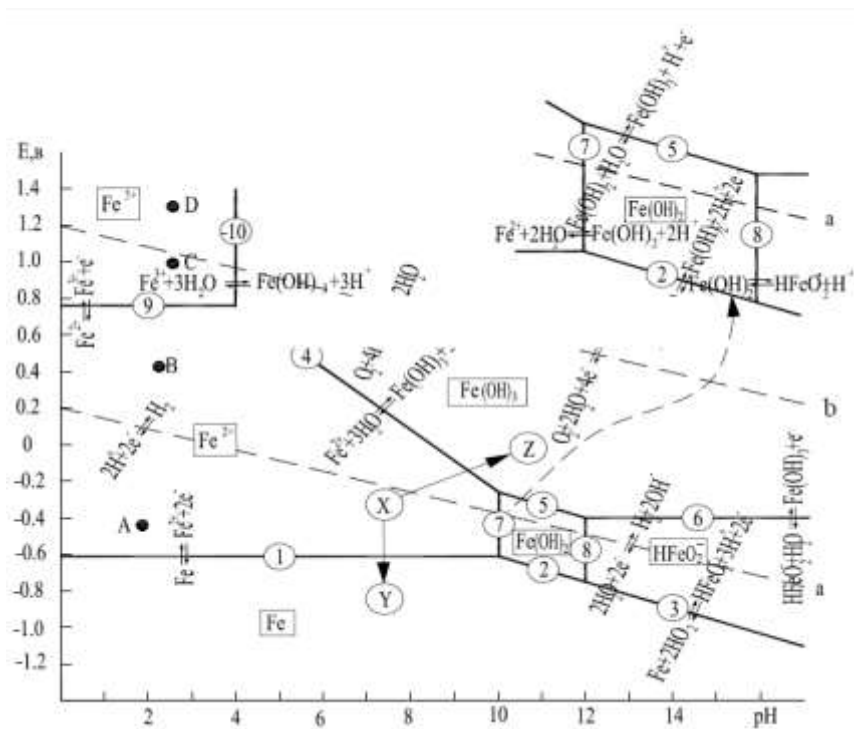


Рис. 2.2.1. Діаграма рівноважного потенціалу рН системи Fe – H₂O

Електрохімічна корозія заліза у нейтральних водно-сольових розчинах перебігає з кисневою деполяризацією. під час катодної реакції відновлюються розчинені у воді молекули кисню до аніонів гідрооксильних груп, а анодна реакція характеризує процес окиснення металу до його гідратованих йонів.

В нейтральних водно-сольових розчинах в області електродного потенціалу -0,4В і рН середовища 7,3 відбувається електрохімічна корозія з кисневою деполяризацією, продуктами якої є гідратовані йони Fe²⁺.

З метою захисту сталі від електрохімічної корозії інгібіторним методом необхідно перестати систему Fe-H₂O в область термодинамічно стійких гідратованих оксидів Fe (III) - Fe(OH)₃ які утворюють на поверхні металу стійкі фазові пасивуючі плівки. Для досягнення цього ефекту необхідним є підвищення електродного потенціалу до -0,1В і більше, та підлужування середовища до рН 10-12. Вирішення цієї задачі забезпечується додаванням до розчину композицій інгібіторів оксидної та сольової пасивації. Інгібітори оксидної пасивації (нітрит, бромід, хлорид, йодат) забезпечують зміщення корозійного потенціалу в бік позитивних значень, а сольові пасиватори (силікат, фосфат, карбонат) під час гідролізу – підвищення рН до 10-12. Тому композиції на основі інгібіторів оксидної та сольової пасивації забезпечуть

ефективний протикорозійний захист сталі у нейтральних водно-сольових середовищах. [11]

2.3 Інгібітори оксидної та сольової пасивації

Пасивністю називають той стан поверхні металу, при якому процес корозії уповільнюється, в результаті утворення фазових або адсорбційних шарів, які уповільнюють швидкість анодного процесу. Зміщення електродного потенціалу у бік позитивних значень характеризує пасивний стан металу. Так, наприклад, залізо, у якого потенціал в активному стані знаходиться в межах від -0,4В до -0,5В, в пасивному стані набуває значення ближчого до +1В. [22]

Для утворення пасивного стану необхідно змінити зовнішні умови або склад агресивного середовища, що впливають на метал. Наприклад, залізо в розведеній нітратній кислоті добре розчиняється і погано в концентрованій.

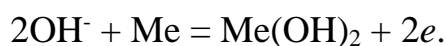
Для створення пасивності при підвищеній температурі необхідно збільшити концентрацію пасиватора. Природа металу також впливає на його здатність до пасивації. Нікель легше піддається пасивуації, аніж залізо в борній, фосфорній, оцтовій, щавлевій, лимонній кислотах, а також в розчинах нейтральних солей.

Зміна середовища, концентрації речовин у розчині, температури та інших факторів можливе створення зворотнього процесу пасивації – депасивації. Процес депасивації можливий як результат механічного руйнування захисних процесів, відновних процесів, катодної поляризації, дії деяких активних йонів, підвищення температури у розчині та інших. Перехід металу в активний стан полегшується якщо у розчині наявні певні аніонів. Сильними пасиваторами у порядку їх здатності до депасивації відносяться $\text{SO}_4^{2-} < \text{OH}^- < \text{ClO}_4^- < \text{F}^- < \text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$.

У водних розчинах електролітів пасивація металів може бути викликана анодною поляризацією, або за рахунок додавання у розчин деяких речовин, що мають властивості окисника. Пасивація полегшується якщо відбувається додавання

у сплав метал, що легше піддається пасивації, а в деяких випадках і додатковим легуванням катодними присадками. [12]

Анодна пасивність виникає в результаті утворення на аноді нерозчинних оксидних та гідроксидних плівок, що виникають в результаті розрядження аніонів. Наприклад, гідроксиду за такою схемою:



Утворена захисна анодна плівка перешкоджає проникненню йонів та молекул і здатна призупиняти процес анодного розчинення металу. Ділянки, що вкриті тонкою плівкою можуть пропускати електрони, тому перебіг катодних процесів є можливим. За присутності захисних плівок в окиснювальних розчинах, можливе призупинення катодних та анодних процесів. [44]

Існує дві основні теорії пасивного стану. За першою теорією, гальмування процесу розчинення металу відбувається в результаті утворення фазової плівки на поверхні. За другою теорією, пасивний стан металу обумовлений адсорбційним шаром кисню і речовин, що у своєму складі мають кисень, які утворюються на поверхні металу. Плівкова та адсорбційна теорії доповнюють одна одну.

Захисні плівки можна поділяють на три групи:

- Плівки, що не мають пор та повністю покривають поверхню металу, перешкоджаючи доступ корозійному середовищу (механічне екранування);
- Плівки з порами, у яких можливе анодне розчинення металу;
- Плівки, що утворюються на ділянках з підвищеною анодною активністю.

Адсорбційна теорія пасивності пояснює механізм захисту, який базується на насиченні валентностей поверхневих атомів металу атомами кисню. Дана теорія

передбачає утворення неактивного поверхневого шару металу, який зв'язаний з атомами кисню. Для виникнення пасивного стану, достатня адсорбція кисню лише на ділянках, які є найбільш активними.

Адсорбційну пасивацію також можуть викликати йони галогену I та Br⁻. В певних випадках пасивація відбувається одночасно за двома механізмами. [13]

2.4 Поверхнево-активні речовини як інгібітори в процесі корозії

Поверхнево-активними речовинами – це ті сполуки, які призводять до зниження поверхневого натягу, концентруючись на поверхні поділу термодинамічних фаз.

Головною кількісною характеристикою поверхнево активних речовин є здатність речовини знижувати поверхневий натяг на границі поділу фаз. Найчастіше ПАР мають ліофільні та ліофобні властивості. [36]

За будовою молекули ПАР поділяють на такі класи:

- Іоногенні ПАР
 - Катіонні ПАР;
 - Аніонні ПАР;
 - Амфотерні ПАР;
- Неіоногенні ПАР

Аніонні ПАР

Аніоноактивні ПАР складаються з молекули полярної групи, які здатні до дисоціації у водних розчинах, з утворенням негативно заряджених йонів з гідрофобним ланцюгом. При адсорбції аніоногенні поверхнево-активні речовини утворюють негативний заряд на поверхні. В ролі гідрофобної частини у молекулі виступають аліфатичні або арилаліфатичні ланцюги. Одними з найпоширеніших представників аніоноактивних речовин є алкілсульфати та алкіларилсульфонати, а також похідні насичених та деяких ненасичених карбонових кислот (мила).

Катіонні ПАР

Катіоноактивні здатні дисоціювати у водному розчині, з утворенням позитивно заряджених поверхнево-активних йонів з довгим гідрофобним ланцюгом та негативно заряджених йонів, зазвичай галогеніду, іноді аніону сульфатної або ортофосфорної кислоти. Під час адсорбції на поверхні, катіоноактивні ПАР утворюють позитивний заряд. Нітрогеновмісні сполуки є головними представниками катіоноактивних іоногенних ПАР. Найважливіше промислове значення серед них мають сполуки хіноліну, фталазіну, піридину, бензотіазолу, бензімідазолу та ін. Катіонні поверхнево активні речовини поділяють на аліфатичні, моноциклічні та полі циклічні.

Неіоногенні ПАР

Неіоногенні ПАР ті, у яких молекули не дисоціюють у водних розчинах. До їхнього складу входять довгий вуглеводневодневий ланцюг з гідрофільними етерними та гідроксильними групами, мають дифільну природу. [14]

Амфолітні Пар складаються з двох функціональних груп кислого та основного характерів. Концентрація йонів H^+ у розчині, впливає на аніоноактивні та катіоноактивні властивості амфолітних ПАР. [15]

За механізмом дії поверхневі властивості розчинів, ПАР поділяють на чотири групи:

I група поверхнево-активних речовин

До першої групи відносять ті ПАР, що знаходяться на межі поділу фаз рідина і газ або вода і повітря, але не створюють колоїдних частинок. Дані поверхнево-активні речовини є розчинними у воді, тому зменшується поверхневий натяг води і полегшується процес розтікання. Речовини, що відносяться до даної групи є слабкими піноутворювачами і підвищують стійкість рідких плівок.

II група поверхнево-активних речовин

До другої групи ПАР відносять ті, що активні на межі поділу двох рідин, які не змішуються між собою не утворюючи колоїдні структури. Відбувається зниження вільної поверхневої енергії за рахунок адсорбції на поверхні розділу, тим самим спрощується процес утворення нової поверхні в процесі диспергування. Поверхнево-активні речовини даної групи називають диспергаторами, у водних середовищах ними є гідрофілізуючі поверхнево-активні речовини та поверхнево-активні полімери.

III група поверхнево-активних речовин

До третьої групи ПАР за механізмом дії відносять ті, які утворюють в адсорбційному шарі і розчині гелеподібну структуру. Вони запобігають процесу коагуляції частинок і можуть стабілізувати дисперсійну фазу в дисперсійному середовищі. Тому дані речовини називають стабілізаторами. Їх робота полягає в тому, що зовнішня поверхня ПАР, що утворилася, є гідрофільною, а тому процес агрегації є неможливим. Стабілізатори, запобігають розвитку коагуляційних структур оскільки відбувається процес блокування місця зчеплення завдяки адсорбції.

IV група поверхнево-активних речовин

До четвертої групи відносяться ті поверхнево-активні речовини, що є мийними речовинами або ж детергентами. Їх використовують для очищення забруднених поверхонь завдяки тому, що забруднюючі речовини переходять у стан суспензії чи стабілізуючої емульсії. Дані поверхнево-активні речовини мають усі властивості, що характерні для попередніх трьох груп. Також ці речовини виступають в ролі сильних стабілізаторів для суспензій та емульсій.

ПАР є основою для мастильно-охолоджуючих рідин (МОР), які застосовують для обробки металів. З рахунок адсорбції ПАР на поверхні металів відбувається видалення забруднень та призводить до зниження поверхневої енергії, тим самим уповільнюючи процес деформації деталей.

Поверхнево-активним речовинам, які мають однакову полярність та заряд функціональних груп властива помірна ефективність, оскільки вони не дають високі концентрації та щільні адсорбції плівки, що утворюються на межі поділу фаз.

Підібрані композиції ПАР виявляють ефект нададитивності – синергізм. Комозиції адсорбційних інгібіторів є найбільш високоефективними, оскільки мають у своєму складі катіонні та аніонні функціональні групи. Концентрація ПАР на межі поділу фаз збільшується в результаті виникнення сили взаємного притягання між різнойменно зарядженими частинками у поверхневому шарі.

Природа синергізму має загальний характер у сумішах адсорбційних поверхнево-активних речовин з різними функціональними групами і виявляє свої властивості на межі поділу фаз. [34]

Висновки до розділу 2

Інгібітори застосовують для захисту металів від корозії, які гальмують корозійні процеси в результаті утворення стійких пасивних плівок на поверхні металу або блокування поверхні за рахунок адсорбції.

За рахунок прямого і бокового підводу деполаризатора до поверхні металу, катодний процес корозії гальмувати важко, тому використання анодних інгібіторів є більш ефективним.

Інгібітори оксидної пасивації (оксоаніони), а саме нітрит і хлорат, під час катодного процесу відновлюються і сприяють утворенню на поверхні металу стійких пасивних плівок.

Поверхнево-активні речовини мають переважно адсорбційний механізм гальмування корозії за рахунок блокування поверхні металу переважно адсорбованими атомами кисню.

Діаграма Пурбе дозволяє визначити області термодинамічно стійкого заліза де відбувається електрохімічна корозія і в яких забезпечується пасивація сталі в нейтральних водно-сольових середовищах.

Розділ 3. Експериментальна частина

3.1 Вихідні дані

3.1.1 Модель водопровідної води

Під час виконання даного експерименту корозійним середовищем є модель водопровідної води, до складу якої входять 0,3 г/л гідрокарбонату натрію (NaHCO_3), 0,3 г/л хлориду натрію (NaCl), 0,3 г/л сульфату натрію (Na_2SO_4). Характеристика солей, що використовувалися для створення моделі водопровідної води наведені в таблиці 3.1.1.1.

Таблиця 3.1.1.1

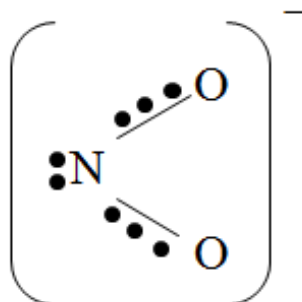
Характеристика солей.

Сіль	Назва	Молекулярна маса	Розчинність	
			При 20 °С	При 100 °С
NaCl	Натрію хлорид	58,44	35,7	39,2
NaHCO_3	Натрію гідрокарбонат	84,01	9,6	23,6
Na_2SO_4	Натрію сульфат	142,04	52,9	42,5

pH розчину становить 7,3. Воно відповідає процесу гідролізу NaHCO_3 як солі слабкої кислоти та сильної основи: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$.

3.1.2 Характеристика нітриту натрію

Нітрит натрію, ще сіль, що утворюється з катіону натрію (Na^+) та аніону нітратної кислоти (NO_2^-). Іон нітриту має sp^2 – гібридизацію орбіталей атому азоту та зігнуту форму в площині:



Властивості натрій нітриту, як інгібітору корозії залежать від концентрації агресивних йонів у електроліті. Низька концентрація нітриту натрію стимулює процес корозії.

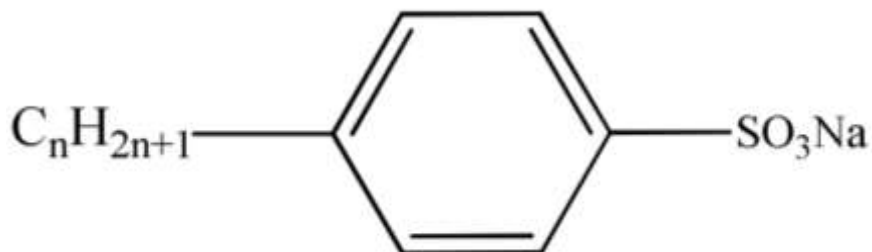
Одночасно зі зміною концентрації інгібітору відбувається зміна електродного потенціалу сталі. Низькі концентрації інгібітору слабо впливають на значення потенціалу. При концентрації $5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ спостерігається різке зміщення потенціалу в позитивну сторону, під час якого відбувається збільшення істинної швидкості корозії металу. При наступному збільшенні концентрації інгібітору потенціал зміщується у позитивну сторону [18].

За наявності в розчині низької концентрації нітриту натрію, температура збільшується – корозія безперервно збільшується. Але якщо при підвищеній температурі підвищити концентрацію натрій нітриту, корозія пригнічується.

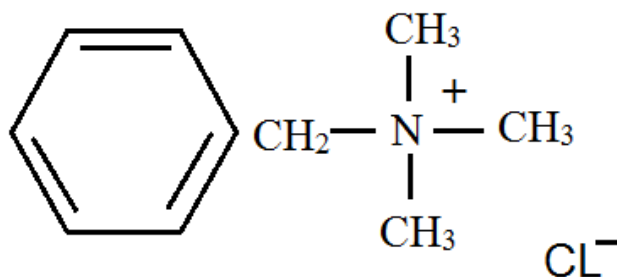
Властивості йонів нітриту, що пов'язані з пасивацією, поєднують з утворенням оксидної плівки Fe_2O_3 на поверхні сталі. Дана плівка ускладнює процес анодної реакції корозії. [19]

3.1.3 Характеристика тетранілу і сульфонолу.

Сульфонол – поверхнево-активна речовина аніонного типу, середня молярна маса 360 г/моль.



Тетраніл – поверхнево-активна речовина катіонного типу, середня молярна маса 185 г/моль.



3.1.4 Сталь 08кп.

Загальна характеристика сталі, її хімічний склад, властивості, твердість.

Таблиця 3.1.4.1

Хімічний склад

Хімічний елемент	%
Кремній (Si), не більше	0.03
Мідь (Cu), не більше	0.25
Арсен (As), не більше	0.08
Манган (Mn)	0.25-0.50
Нікель (Ni), не більше	0.25
Фосфор (P), не більше	0.035
Хром (Cr), не більше	0.10

Сірка (S), не більше	0.04
----------------------	------

Таблиця 3.1.4.2

Температура критичних точок

Критичні точки	°C
Ac1	732
Ac3	874
Ar3	854
Ar1	680

Таблиця 3.1.4.3

Фізичні властивості сталі 08кп

Температура випробовування, °C	20	100	200	300	400	500	600	700	800	900
Модуль нормальної пружності, E, ГПа	203	207	182	153	141					
Густина, ρ , кг/см ³	7871	7846	7814	7781	7745	7708	7668	7628	7598	7602
Коефіцієнт теплопровідності Вт/(м · °C)	63	60	56	51	47	41	37	34	30	27
Питомий електроопір (ρ , НОм · м)	147	178	252	341	448	575	725	898	1073	1124
Температура випробовування, °C	20-100	20-200	20-300	20-400	20-500	20-600	20-700	20-800	20-900	20-1000
Коефіцієнт лінійного опору (α , 10 ⁻⁶ 1/°C)	12.5	13.4	14.0	14.5	14.9	15.1	15.3	14.7	12.7	13.8
Питома теплоємність (C, Дж/(кг · °C))	482	498	514	533	555	584	626	695	703	695

3.2 Методика виконання експерименту

3.2.1. Масометрія

Масометрія – це метод визначення швидкості процесу корозії за допомогою масометричного показника корозії (K_m) – зміна маси досліджуваного зразка металу в результаті корозії за одиницю часу на одиниці поверхні:

$$K_m = \frac{m_0 - m}{S \cdot \tau}, \frac{г}{м^2 \cdot год}$$

де m_0 – маса зразка до корозії (г); m – маса зразка після корозії (г); τ – термін випробування (години); S – площа зразка ($м^2$).

У випадку, якщо процес корозії відбувається рівномірно, за допомогою масометричного показника можливо обчислити глибинний показник.

Глибинний показник – це глибина на яку проникає корозія (h , м) у товщину металу за одиницю часу (τ , рік):

$$K_h = \frac{h}{\tau}, \frac{мм}{рік}$$

Значення глибинного та масометричного показників K_h і K_m відповідно, можливо зв'язати між собою. Позначимо h - глибина проникнення корозії, S – площа кородуючої поверхні.

Отримаємо, що зменшення маси зразка:

$$\Delta m = S \cdot h \cdot \rho,$$

де ρ – густина металу, $\frac{г}{см^3}$

а глибина проникнення корозії стане:

$$h = \frac{\Delta m}{S \cdot \rho}$$

У вираз для глибинного показника вкажемо значення глибини проникнення корозії :

$$K_h = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau \cdot \rho}$$

Для того, щоб застосувати K_m в $\frac{г}{м^2 \cdot год}$ і ρ в $\frac{г}{см^3}$ та отримувати K_h в $\frac{мм}{рік}$

необхідно застосувати відповідні множники:

$$K_h = K_m \cdot \frac{8760}{\rho \cdot 1000}, \frac{мм}{рік}$$

де 8760 – число годин у році.

За отриманими значеннями глибинного показника корозії створена десятибальна шкала стійкості металів від корозійного руйнування. Задпомогою шкали можливо охарактеризувати корозію групою стійкості металу і балом його стійкості. При проведенні експериментів дана шкала застосовується для грамотного вибору металу для наступних робіт.

Таблиця 3.2.1.1

Десятибальна шкала корозійної стійкості металів.

Група стійкості	Глибинний показник корозії, K_h , $\frac{мм}{рік}$	Бал стійкості
I Цілковито стійкі метали	менше 0,001	1
II Дуже стійкі метали	0,001 – 0,005	2
	0,005 – 0,01	3
III Стійкі метали	0,01 – 0,05	4
	0,05 – 0,1	5
IV Відносно стійкі метали	0,1 – 0,5	6
	0,5 – 1,0	7
V Малостійкі метали	1,0 – 5,0	8
	5,0 – 10,0	9

VI Нестійкі метали	більше 10,0	10
--------------------	-------------	----

Справедливим є закон Фарадея для процесів електрохімічної корозії. [1]. За допомогою значення густини корозійного струму $i_{кор}$ можливо визначити швидкість процесу електрохімічної корозії. Даний закон пов'язаний зі зміною маси металу K_m .

Згідно закону Фарадея, маса речовини, що утворилася (або перетворилася) внаслідок електролізу є прямо пропорційною кількості пропущеного через систему електричного струму q .

Враховуючи умови даного закону Фарадея, маса металу, що піддалась процесу корозії дорівнює:

$$\Delta m = K_E \cdot q,$$

де $\Delta m = m_0 - m, \text{г}$ маса металу, що змінилася під час процесу корозії; K_E – електрохімічний еквівалент металу, $\frac{\text{г}}{\text{Кл}}$.

Електрохімічний еквівалент - це відношення молярної маси еквівалента до числа Фарадея:

$$K_E = \frac{M\left(\frac{1}{z} Me\right)}{F} \quad \text{або} \quad K_E = \frac{M(Me)}{z \cdot F}, \quad \frac{\text{г}}{\text{Кл}}$$

$M(Me)$ – молярна маса металу; z – заряд катіона металу у продукті корозії; F – число Фарадея $96485 \frac{\text{Кл}}{\text{моль} \cdot \text{екв}}$.

Кількість електричного струму (q) дорівнює:

$$q = I \cdot \tau; A \cdot c$$

де I – сила струму корозії, А; τ – термін корозії, секунди.

Отримані значення K_E і q застосуємо у рівнянні I закону Фарадея:

$$\Delta m = \frac{M(Me) \cdot I \cdot \tau}{z \cdot F}, \text{г}$$

Тоді сила струму корозії (I) дорівнюватиме:

$$I = \frac{\Delta m \cdot z \cdot F}{\tau \cdot M(Me)}, \text{А}$$

А значення густини струму корозії, яке показує швидкість електрохімічного процесу корозії буде дорівнювати:

$$i_{кор} = \frac{\Delta m \cdot z \cdot F}{S \cdot \tau \cdot M(Me)}, \frac{\text{А}}{\text{см}^2}$$

В результаті даних розрахунків спостерігаємо залежність між струмовим ($i_{кор}$) та масометричним (K_m) показниками корозії.

Також, необхідним є враховування розмірності K_m та $i_{кор}$, відповідно $\frac{\text{г}}{\text{м}^2 \cdot \text{год}}$ та $\frac{\text{А}}{\text{см}^2}$, для отримання дієвої формули. В результаті даних урахувань маємо:

$$i_{кор} = \frac{\Delta m \cdot z \cdot F}{S \cdot \tau \cdot M(Me) \cdot 10^4 \cdot 3600}, \frac{\text{А}}{\text{см}^2}$$

Швидкість перебігу корозії металу у фоновому та інгібованих розчинах визначали за допомогою масометричного методу упродовж 360 годин за температури 20°C. Було виконано перерахунок на відповідні величини густини струму із співвідношення, що наведене нижче:

$$i_{кор} = K_m^- \frac{z \cdot F}{M(Me) \cdot 10^4 \cdot 3600}, \frac{\text{А}}{\text{см}^2},$$

де K_m^- – експериментально визначений масометричний показник швидкості корозії металу, г/(м²·год); z – заряд катіону металу ($= 2$); F – число Фарадея ($F = 96485$ Кл/моль-екв); $M(\text{Fe})$ – молярна маса заліза (55,85 г/моль).

Для проведення експерименту використовували пластинки сталі 08КП розміру 2x2,5. Дані пластинки були попередньо підготовлені, зважені на електричних терезах марки Pioneer PA214C, з точністю до четвертого знаку. Кожну сталеву пластинку було підвішено у розчин з попередньо розрахованою концентрацією інгібуючих речовин. При виконанні дослідження у розчин було занурено по дві пластинки для більш точного результату. По завершенню досліду, кожну з пластинок промивали великою кількістю води і затерли м'якою гумкою задля видалення залишків продуктів корозії з досліджуваної пластинки [18]

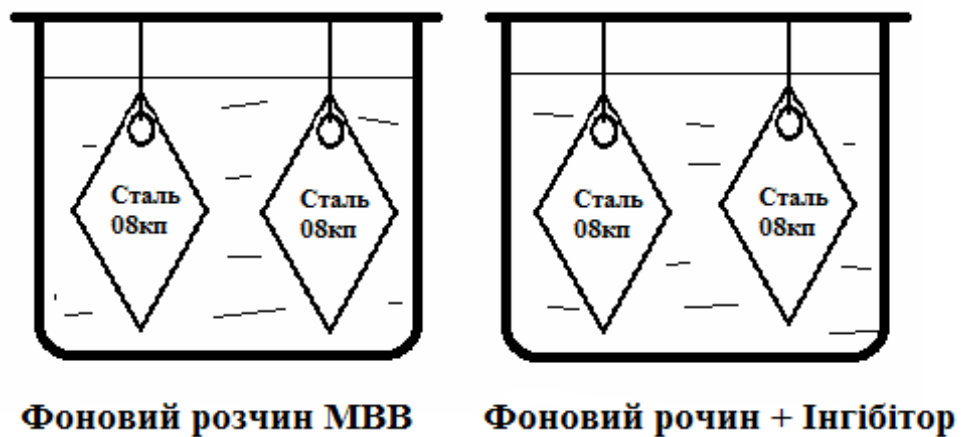


Рис. 3.2.1.1. Масометричне дослідження швидкості корозії сталі 08кп в водносолевому розчині (по 0.3 г/дм³ NaCl, Na₂SO₄, NaHCO₃) і у присутності інгібіторних сумішей.

3.2.2. Метод ізомолярних серій

Метод ізомолярних серій полягає у приготуванні розчинів сумішей речовин, що мають різне співвідношення молярних концентрацій компонентів, але їх загальна концентрація залишається незмінною. При виконанні даного експерименту були випростані такі суміші інгібіторів: нітрит натрію, метанітробензойна кислота, тетраніл та сульфеніл. Були задані певні концентраційні співвідношення в розчині кожного з інгібіторів і створені ізомолярні серії. Загальна концентрація інгібуючих компонентів у розчині кожної серії була рівна $\sum C_{\text{суміші}} = 0,03$ моль/л.

Таблиця 3.2.2.1.

Ізомолярна серія NaNO_2 + сульфоновол з сумарною концентрацією компонентів 0,03 моль/дм³

		Речовини г/дм ³		Маса зразків до корозії, г	Маса зразків після корозії, г	K_m^- , г/м ² *год	γ	Z, %
NaNO ₂	Сульфоновол	NaNO ₂	Сульфоновол					
Розчин 1		2,07	0	1,0294	1,0275	0,0113095	145,210526	99,3113447
0,03	0							
Розчин 2		1,725	1,8	1,0187	1,0172	0,0089286	183,933333	99,4563248
0,025	0,005							
Розчин 3		1,38	3,6	1,0243	1,0234	0,0053571	306,555556	99,6737949
0,02	0,01							
Розчин 4		1,035	5,4	1,005	0,9995	0,0327381	50,1636364	98,0065241
0,015	0,015							
Розчин 5		0,69	7,2	1,0012	0,9968	0,0261905	62,7045455	98,4052193
0,01	0,02							
Розчин 6		0,345	9	1,0671	1,0523	0,0880952	18,6418919	94,6357376
0,005	0,025							
Розчин 7		0	10,8	1,0214	1,0142	0,0428571	38,3194444	97,3903588
0	0,03							
Фон		0	0	1,0301	0,7542	1,6422619		

Таблиця 3.2.2.2

Ізомолярна серія МНБ + сульфоновол з сумарною концентрацією компонентів 0,03 моль/дм³

		Речовини г/дм ³		Маса зразків до корозії, г	Маса зразків після корозії, г	K_m^- , г/м ² *год	γ	Z, %
МНБ	Сульфоновол	МНБ	Сульфоновол					
Розчин 1		5,01	0	1,0313	1,0294	0,0113095	145,210526	99,3113447
0,03	0							
Розчин 2		4,175	1,8	1,0371	1,0361	0,0059524	275,9	99,6375498
0,025	0,005							
Розчин 3		3,34	3,6	1,0296	1,0242	0,0321429	51,0925926	98,0427691
0,02	0,01							
Розчин 4		2,505	5,4	1,03	1,0274	0,0154762	106,115385	99,0576296
0,015	0,015							
Розчин 5		1,67	7,2	1,009	0,9993	0,0577381	28,443299	96,4842334
0,01	0,02							
Розчин 6		0,835	9	1,0781	1,0733	0,0285714	57,4791667	98,2602392
0,005	0,025							
Розчин 7		0	10,8	1,0308	1,0183	0,0744048	22,072	95,469373

0	0,03							
Фон		0	0	1,0301	0,7542	1,6422619		

Таблиця 3.2.2.3

Ізомольна серія МНБ + ТЕА з сумарною концентрацією компонентів 0,03 моль/дм³

МНБ		Речовини г/дм ³		Маса зразків до корозії, г	Маса зразків після корозії, г	K_m^- , г/м ² *год	γ	Z , %
		МНБ	ТЕА					
Розчин 1		5,01	0	0,873	0,8609	0,07202	22,80165289	95,614353
0,03	0							
Розчин 2		4,175	0,925	0,887	0,8532	0,20119	8,162721893	87,7491845
0,025	0,005							
Розчин 3		3,34	1,85	0,7699	0,7691	0,00476	344,875	99,7100399
0,02	0,01							
Розчин 4		2,505	2,775	0,872	0,8716	0,00238	689,75	99,8550199
0,015	0,015							
Розчин 5		1,67	3,7	0,8974	0,8882	0,05476	29,98913043	96,6654585
0,01	0,02							
Розчин 6		0,835	4,625	1,0306	1,0264	0,025	65,69047619	98,4777093
0,005	0,025							
Розчин 7		0	5,55	1,0107	1,0106	0,0006	118	99,1525424
0	0,03							
Фон		0	0	1,0301	0,7542	1,64226		

3.2.3. Вимірювання електродного потенціалу

Отримати абсолютні значення електродних потенціалів не є можливим, тому їх вимірюють відносно стандартного водневого електрод, потенціал якого прийнятий за 0, Е. В експериментах використовували хлорсрібний електрод і перераховували на нормальну водневу шкалу з урахуванням, що за паспортом потенціал хлорсрібного електрода проти водневого становить 0,2 В.

Значення електродного потенціалу вимірювали високоомним вольтметром потенціостату П5827М в якій робочим електродом виступала пластина зі сталі 08КП з робочою площею 1 см² (решту поверхні ізолювали кислотостійким лаком КС-19), а електрод порівняння – хлорсрібний електрод. Електродні потенціали

перераховували на нормальну водневу шкалу. Потенціал сталі 0,8КП вимірювався протягом 35 – 45 хв до встановлення сталого значення.

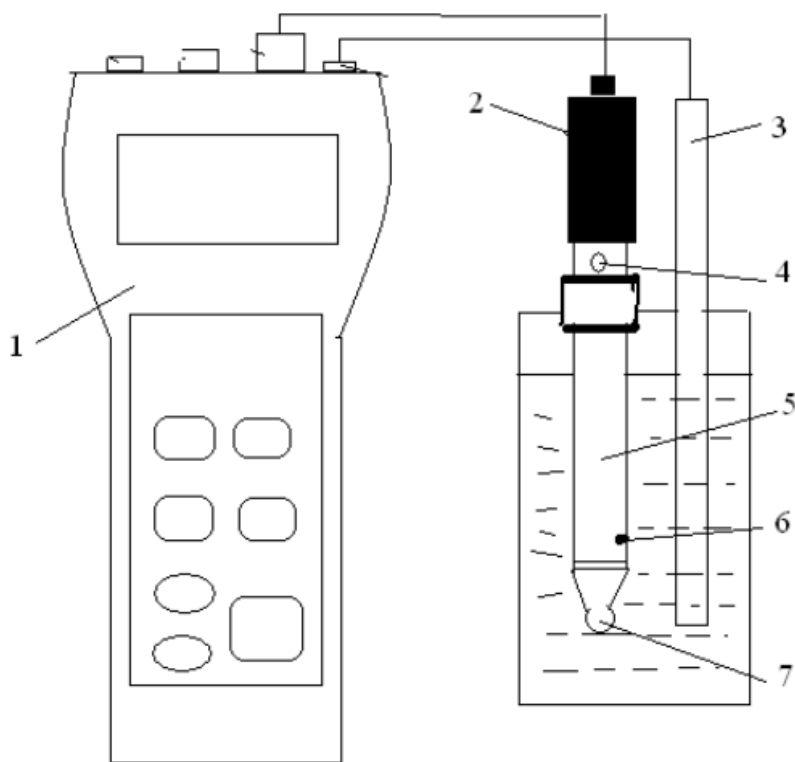
3.2.4. Вимірювання значення рН

Для вимірювання активності йонів H^+ в розчинах використовували індикаторний скляний комбінований електрод, потенціал якого підпорядкований лінійному рівнянню:

$$E = E^0 + b_0 \lg a_{H^+} \text{ або } E = -const - b_0 \text{ рН,}$$

де $b_0 = 2.303 * RT/F$ [21].

Схема устаткування для потенціометричних вимірювань наведена на рис.3.2.4.1.



- 1 – перетворювач; 2 – комбінований електрод марки ЭСК-10301/4; 3 – термодатчик;
4 – заливний отвір; 5 – внутрішній електрод порівняння; 6 – електролітичний ключ;
7 – робоча мембрана індикаторного електрода

Рис. 3.2.4.1. Схема електродної системи рН-150МА

Для вимірювання рН розчинів використовують скляний індикатор електрод з хлорсрібним електродом, який використовують для порівняння і з яким утворюється гальванічний елемент. Дані електроди можуть утворювати як окремі пристрої, так і комбіновані скляні електроди. Електродна система, що знаходиться у розчині, утворює ЕРС, що є пропорційною рН або співвідношенню концентрацій окисненої та відновленої форм речовини.

В даній роботі використовували комбінований скляний електрод марки ЭСК – 10301/4.

В моделі водопровідної води (фоновий розчин) значення корозійного електродного потенціалу становить $-0,4$ В і $\text{pH} = 7,3$. В присутності інгібітора оксидної пасивації NaNO_2 та його сумішей з ПАР, корозійні електродні потенціали становили $-0,15$ В за $\text{pH} = 10$, який створювали за допомогою додавання розчину лугу (KOH).

3.2.5. Поляризаційні вимірювання

Для отримання поляризаційних кривих сталі 0,8КП у водно-сольових розчинах NaNO_2 та його ізомолярних сумішей з тетрагідром та сульфолом використовували потенціостат П-5827М (рис. 3.2.5.1) з трьохелектродною термостатованою коміркою.



Рис. 3.2.5.1. Загальний вигляд потенціостата П58-27М

Сутність потенціостатичного способу зняття поляризаційних кривих полягає у тому, що досліджуваний електрод штучно витримували до отримання постійного значення потенціалу у часі. Спостереження проводили за зміною величини густини струму в часі. Виходячи з даних котрі отримали на основі ряду вимірювань густини струму при різних потенціалах електроду, будували поляризаційні потенціостатичні криві, які виражають залежність густини струму від потенціалу. Потенціостатичний метод дозволяє одержати електрохімічні характеристики металу в пасивній області та області перепасивації.

У металів з вираженою схильністю до пасивації перехід з активного в пасивний стан супроводжується значним зменшенням значення густини струму зі зміною потенціалу. У пасивній області швидкість розчинення металу не залежить від потенціалу і характеризується низьким значенням густини струму.

Спочатку сталевий робочий електрод витримували у досліджуваному розчині до моменту встановлення сталої величини потенціалу (корозійного потенціалу) протягом 40 хв, після цього визначали дані для кривої катодної чи анодної поляризації. Досліди проводили до отримання наближених результатів.

Схема, що пояснює принцип роботи трьохелектродної комірки, наведена на рис. 3.2.3.2.

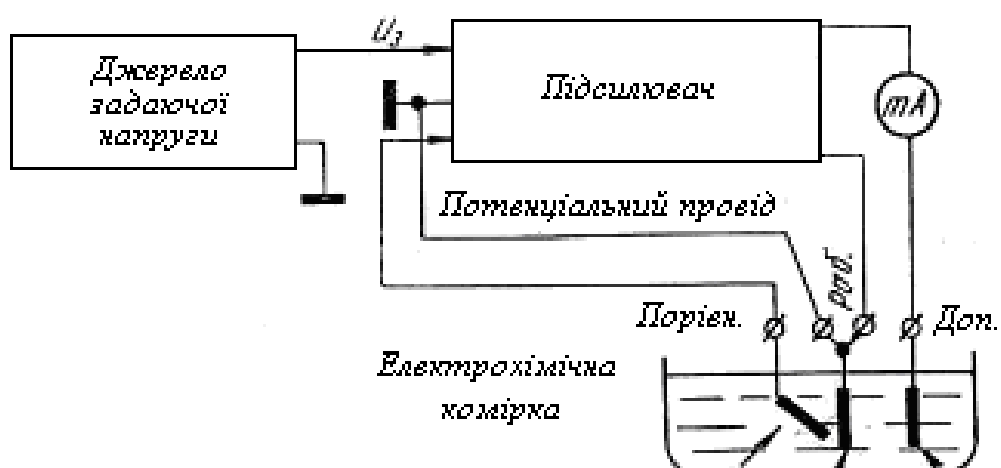


Рис. 3.2.3.2. Принципова схема устаткування для виконання потенціостатичних досліджень.

Для отримання більш точних вимірювань і підтримки потенціалу робочого електрода в потенціостаті застосована чотирьохдротова схема підключення електрохімічної комірки. Робочий електрод заземлюється потенційним дротом. По даному дроту не протікає вихідний струм і не створює в робочому електроді падіння напруги. В результаті, потенціал робочого електрода щодо електрода порівняння буде найбільш наближено відповідати заданій величині.

Значення початкової напруги, а тому і потенціалу робочого електрода можуть змінюватися ступенями і за лінійним законом.

Струм поляризації вимірювали міліамперметром М2020 в мА.

В даній роботі електродом порівняння служить хлор-срібний електрод. Усі значення потенціалів були перераховані на водневу шкалу за рівнянням:

$$E_{нве} = E_{хсе} + 0,2,$$

де $E_{хсе}$ – потенціал, що виміряний відносно хлор-срібного електрода; $E_{нве}$ – потенціал, що виміряний відносно нормального водневого електрода; 0,2 – значення потенціалу хлор-срібного електрода за водневою шкалою.

Допоміжним електродом слугував платиновий електрод.

Першочергово знімали фонові катодні і анодні поляризаційні криві. Для цього був підготований фоновий розчин. У якості фонового розчину використовували модель, що відображає наближений склад водопровідної води.

Перед проведенням випробування, активну площу зразка сталі зачищали наждачним папером.

Після цього електрод закріплювали в комірці, яка заповнюється досліджуваною речовиною. В системі було створене замкнуте електричне коло за допомогою агар-агарового містка. Температура в комірці контролювалась за допомогою термостата LOIP LT-117P.

Після прогріву потенціостату визначали полярність процесу та встановлювали стаціонарний електродний потенціал. При досягненні незмінної величини на амперметрі починали знімати криву у відповідних напрямках (катодну чи анодну).

Опираючись на дані, що отримали в результаті вимірювань будували потенціостатичні поляризаційні криві в координатах $E_{нве} - i$. Робили висновок щодо механізму інгібуючої дії конкретного інгібітора та його ефективності.

За допомогою методу зняття поляризаційних кривих можливо визначити швидкість електрохімічних реакції в обраному агресивному середовищі, які обумовлюють корозійний процес, вивчити кінетику електродних процесів, величину захисного струму при електрохімічному захисті і явище пасивації.

3.3 Обговорення результатів

Мастильно-охолоджуючі рідини (МОР) у своєму складі завжди містять інгібуючі і поверхнево-активні складові. На кафедрі хімії і хімічної технології була розроблена технологічна рідина МОР-НАУ, яка містить інгібуючі складові, що призначені для забезпечення ефективного протикорозійного захисту металевих конструкцій, а також ПАР тетраніл та сульфонол. Поверхнево-активні речовини, в свою чергу спрямовані на полегшення механічної обробки сталевих поверхонь. За даними лабораторних досліджень визначено, що найбільш ефективну антикорозійну ефективність виявляють композиції інгібіторів, для яких характерне явище синергізму, що характеризується ефективністю суміші, яка перевищує сумму ефективностей окремих складових. Даний ефект спостерігається у сумішах інгібіторів оксидної та сольової пасивації.

Суміші поверхнево-активних речовин, які використані в технологічній рідині МОР-НАУ також виявляють явище синергізму між своїми складовими – сульфонол і тетраніл, що було показане раніше дослідженням поверхневої активності окремих складових – сульфонолу і тетранілу та їх сумішей.

Важливою задачею було дослідити корозійну і електрохімічну поведінку сталі в присутності натрій нітриту, а також в присутності його сумішей з ПАР сульфонолом і тетранілом. Для цього використовували метод ізомольярних серій зміст якого полягає у використанні розчинів сумішей речовин, що мають різне

співвідношення молярних концентрацій компонентів, але їх загальна концентрація залишається незмінною.

Для ілюстрації на рисунку 3.3.1 наведена залежність протикорозійної ефективності суміші NO_2^- - сульфону від співвідношення молярних концентрацій в бінарній суміші з сумарною концентрацією 0,03 моль/дм³.

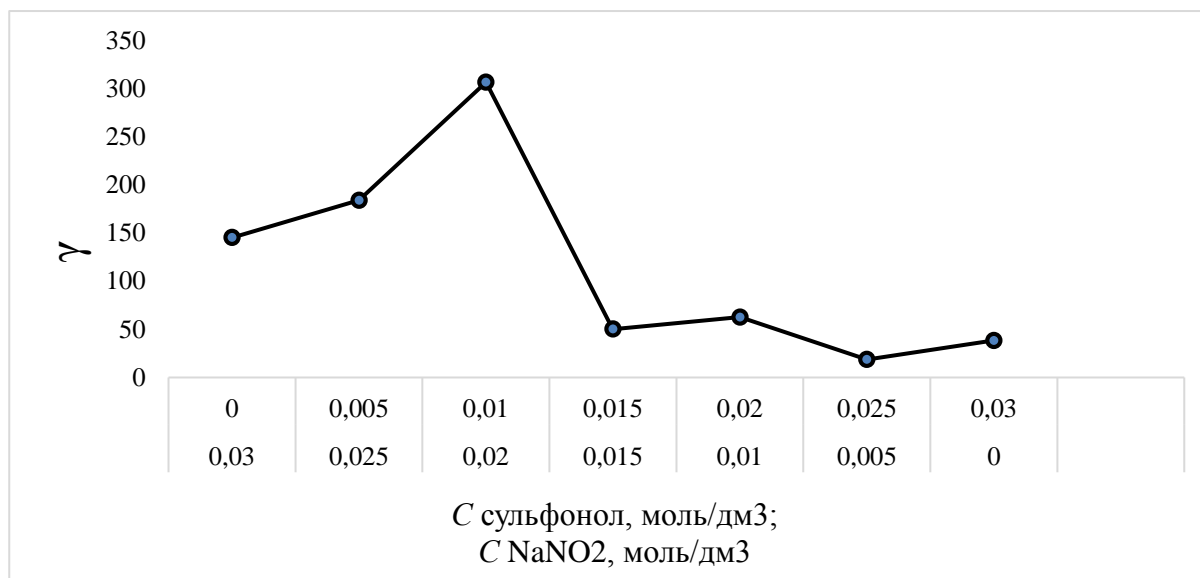


Рис. 3.3.1. Залежність ступеню захисту γ від співвідношення концентрацій нітриту і сульфону в їх бінарній суміші з NaNO_2 + сульфону, що мають загальну концентрацію компонентів 0,03 моль/дм³

З рисунку можна бачити наявність екстремуму (максимального протикорозійного захисту суміші за співвідношення концентрацій натрій нітриту до сульфону як 2:1. Також за методом ізомолярних серій була досліджена бінарна композиція натрій нітриту та тетрагідрату з сумарною концентрацією 0,03 моль/дм³.

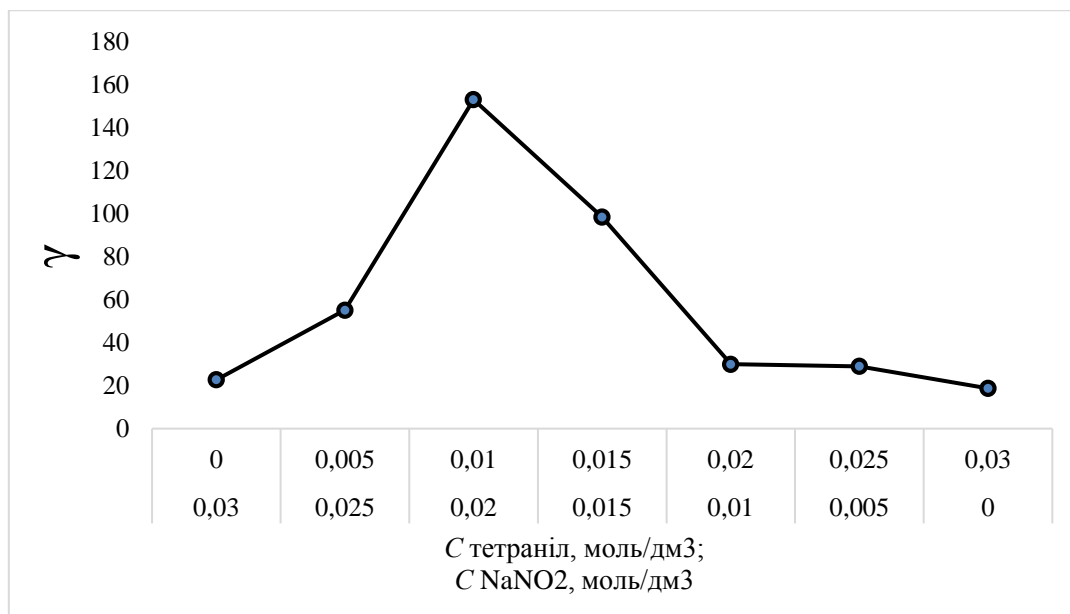


Рис. 3.3.2. Залежність ступеню захисту γ від співвідношення концентрацій нітриту і тетранілу в їх бінарній суміші з NaNO_2 + тетраніл, що мають загальну концентрацію компонентів $0,03 \text{ моль/дм}^3$

На графіку можна бачити однакове положення екстремуму протикорозійної ефективності за співвідношення концентрацій натрій нітриту і тетранілу як 2:1. Таким чином було підтверджено підвищення ефективності протикорозійного захисту натрій нітриту при додаванні до нього ПАР сульфону і тетранілу.

Згідно діаграми Пурбе, пасивація металів характерна для області потенціалів і рН в якій термодинамічно стійким є гідроксид заліза (III). Призначенні електродного потенціалу $-0,4\text{В}$ і рН 7,3 у нейтральних водно-сольових середовищах продуктом корозійного руйнування заліза є гідратовані йони Fe^{2+} . Для захисту сталі інгібіторним методом необхідно перейти від зони стійкості гідратованих йонів Fe^{2+} в зону утворення стійкого гідроксиду заліза (III). Для цього необхідно змінити значення рН до 10-12 і збільшити значення електродного потенціалу за рахунок відновлення оксоаніонів (нітритів і хлоратів).

За даними діаграми Пурбе при корозійному потенціалі $-0,13\text{В}$ і рН=11, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ є термодинамічно стійкою формою заліза. Щільна захисна оксидна плівка $\text{Fe}(\text{OH})_3$

разом з сульфонолом при підлученні розчину забезпечує ефективний протикорозійний захист, що за своєю дією наближений до 100%.

Висновки до розділу 3

До складу технологічної рідини МОР НАУ входять синергічні композиції інгібіторів та суміш поверхнево-активних речовин. Високу інгібуючу ефективність, показала композиція нітриту – інгібітору оксидної пасивації та поверхнево активних речовин, значення якої наближається до 100%,.

За допомогою методу ізомольярних серій було визначено синергічний максимум ефективності сумісної дії композиції натрій нітриту та ПАР. Показано, що додавання суміші поверхнево-активних речовин а саме катіонно-активного тетранілу і аніонно-активного сульфонолу підсилює протикорозійну ефективність натрій нітриту.

Слід відмітити більш високе значення екстремуму коефіцієнта гальмування корозії гамма в композиції нітрит-сульфонол порівняно з гамма в композиції нітрит-тетраніл. На нашу думку це пояснюється більш високою поверхневою активністю і в наслідок цього адсорбційною здатністю сульфонолу порівняно з тетранілом.

Електрохімічну поведінку сталі в присутності натрій нітриту і його композиції з сульфонолом було досліджено шляхом проведення потенціостатичних досліджень на потенціостаті П5827М з трьохелектродною термостатованою коміркою. В якості робочого електроду використовували зразок сталі 0,8КП з робочою поверхнею 1см². Допоміжним електродом виступав платиновий дріт, а електродом порівняння – хлорсрібний електрод. Електродні потенціали перераховували на нормальну водневу шкалу.

На рисунку 3.1 наведені катодна та анодна поляризаційні криві у фоновому розчині моделі водопровідної води. Катодна крива відображає процес відновлення розчиненого у воді кисню і містить ділянку граничного дифузійного струму

46мкА/см². Анодна крива характеризує процес розчинення металу в активній області.

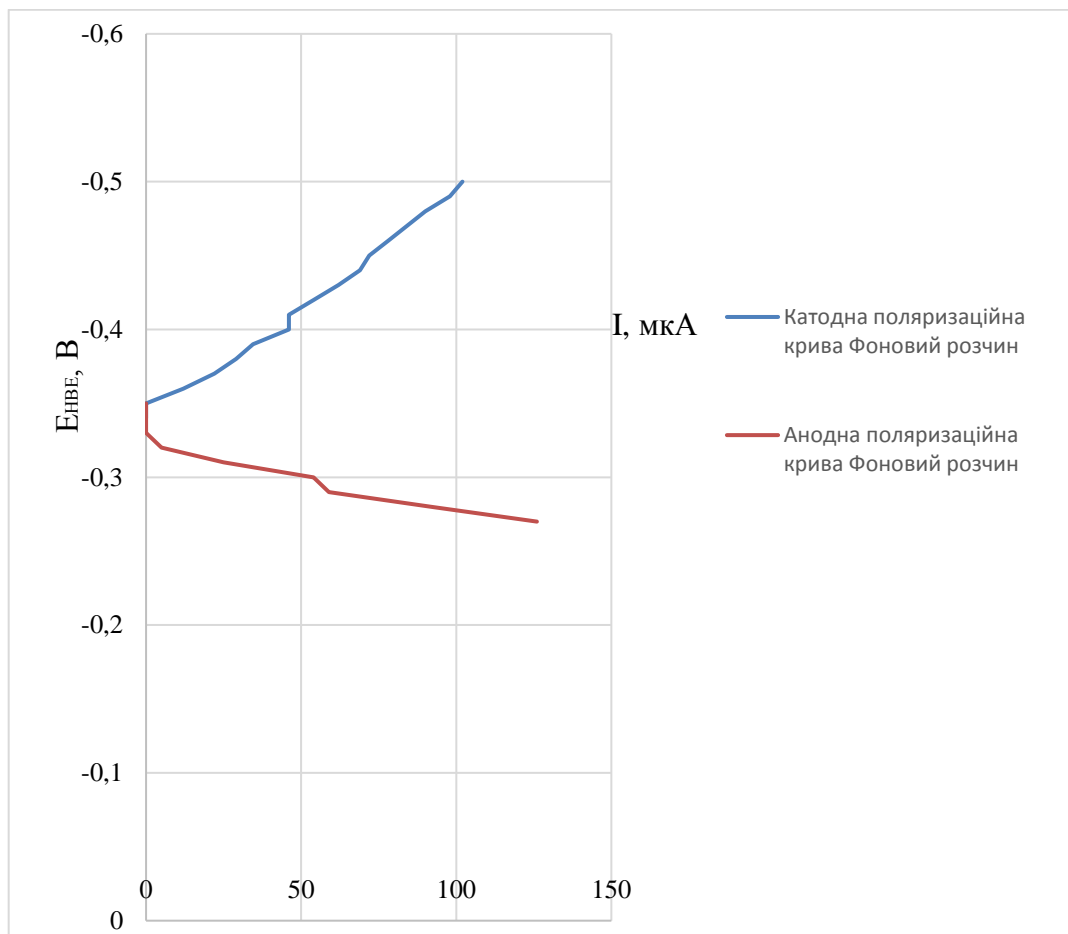


Рис.3.1 Потенціостатичні поляризаційні криві сталі 08кп: 1, 2 – відповідно катодна та анодна криві у фоновому водно-солевому розчині (0,3 г/л NaCl; 0,3 г/л Na₂SO₄; 0,3 г/л NaHCO₃);

Додавання до фонового розчину натрій нітриту майже не впливає на хід катодної кривої, а хід анодної кривої свідчить про незначне гальмування корозії сталі в наслідок адсорбції натрій нітриту на поверхні металу. Дані залежності відображені на рис3.2.

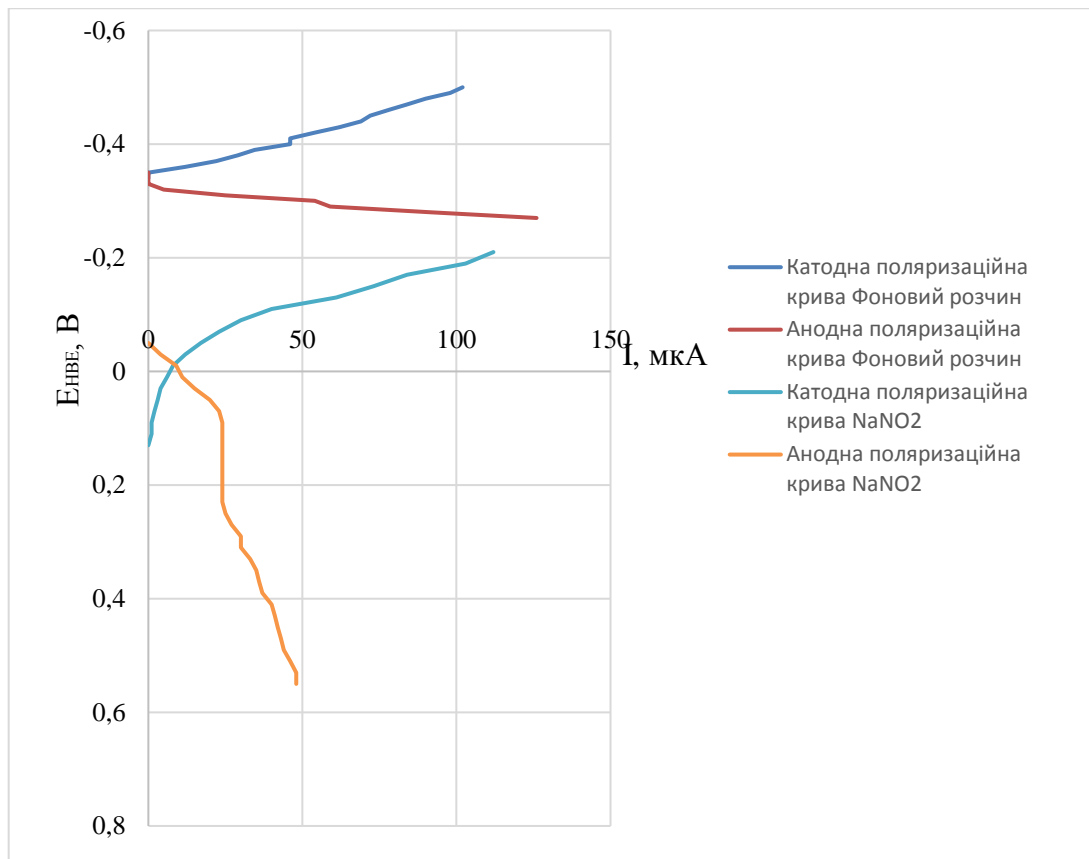
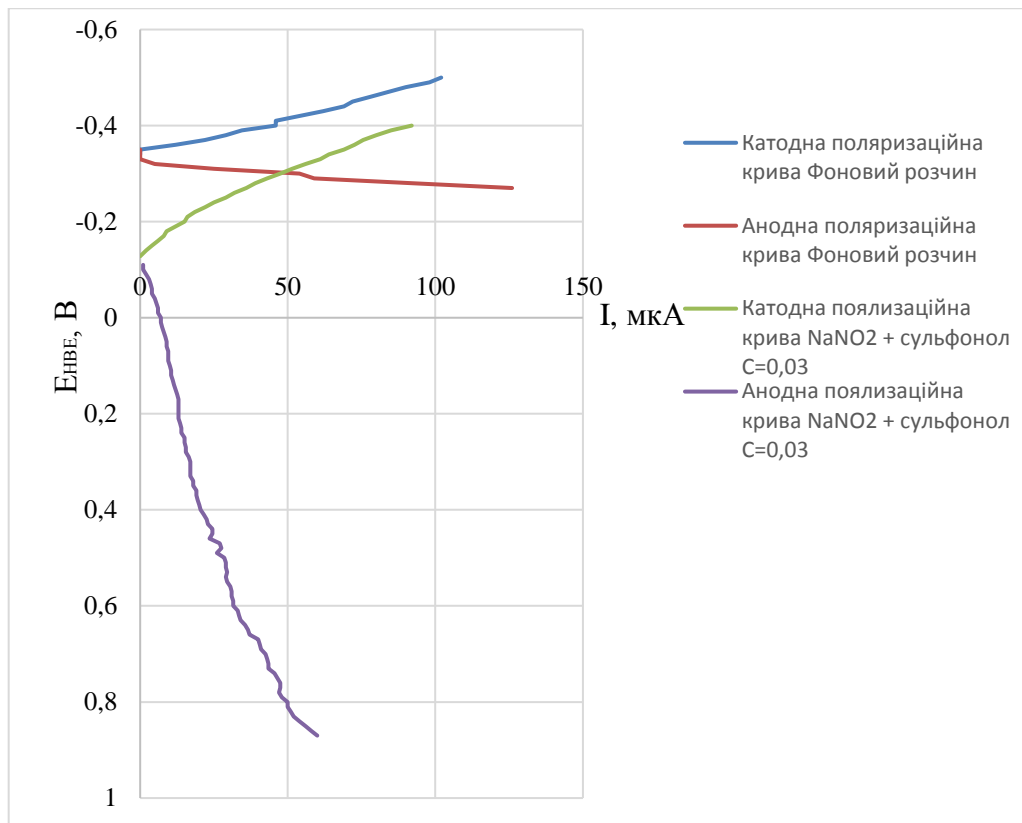


Рис.3.2 Потенціостатичні поляризаційні криві сталі 08кп: 1, 2 – відповідно катодна та анодна криві у фоновому водно-сольовому розчині (0,3 г/л NaCl; 0,3 г/л Na₂SO₄; 0,3 г/л NaHCO₃);

Наступним етапом було дослідження електрохімічної поведінки сталі в присутності композиції натрій нітриту з сульфолом. З рис3333 можна бачити суттєве зміщення корозійного потенціалу в бік позитивних значень до -0,128В за водневою шкалою. Спостерігаємо значне гальмування анодного процесу, що підтверджується значеннями густини струму до 40 мкА/см², але відсутність області пасивації.



Для визначення областей потенціалів і рН, які забезпечують зону пасивації використовувалась діаграма Пурбе, а саме залежність електродного потенціалу усіх можливих рівноваг в системі $\text{Fe-H}_2\text{O}$ від рН. У фоновому розчині за потенціалів -0,4В і рН 7,3 продуктом корозії заліза є гідратовані йони Fe^{2+} . За присутності композиції натрій нітриту з сульфонолом і підлужуванні розчину вдається досягнути електродного потенціалу -0,128В і рН 10, що відповідає зоні термодинамічонї стійкості гідратованих оксидів Фемуру ІІІ- FeOH_3 .

Таким чином композиція натрій нітрит – сульфонол з підлужуванням розчину дозволяє досягнути електродних потенціалів які відповідно до діаграми Пурбе, дозволяють потрапити в область термодинамічонї стійкості заліза у вигляді гідроксиду феруму (ІІІ), що забезпечує ефективну пасивацію сталі у нейтральних водно-сольових середовищах.

Розділ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ

Охорона праці — це система правових, соціально-економічних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних і лікувально-профілактичних заходів та засобів, спрямованих на збереження життя, здоров'я і працездатності людини в процесі трудової діяльності. Вона діє на підставі відповідних законодавчих та інших нормативних актів система соціально-економічних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних і лікувально-профілактичних заходів та засобів, що забезпечують збереження здоров'я і працездатності людини в процесі праці.

Законодавство про працю містить норми і вимоги з техніки безпеки і виробничої санітарії, норми, що регулюють робочий час і час відпочинку, звільнення та переведення на іншу роботу, норми праці щодо жінок, молоді, гігієнічні норми і правила тощо.

У лабораторіях на постійній основі проводяться наукові дослідження із застосуванням хімічних речовин. При неправильному поводженні з речовинами хімічного походження можливе отруєння працівників, хімічні опіки, розвиток професійних захворювань. Міністерство надзвичайних ситуацій України наказом від 11 вересня 2012 року №1192 затвердило нові нормативні акти про охорону праці НПАОП 73.1-1.11-12. «Правила охорони праці під час роботи у хімічних лабораторіях».

Для досліджень з тематики дипломної роботи було обрано лабораторію «Синтезу неорганічних сполук» 12.118 Національного авіаційного університету. Вона оснащена приладами та обладнанням для проведення роботи.

4.1 Аналіз умов праці

4.1.1 Організація робочого місця

Лабораторія «Синтезу неорганічних сполук» 12.118 має такі геометричні параметри:

довжина $a = 6,5$ м; ширина $b = 4,5$ м; висота $h = 3,1$ м.

Таким чином, площа даного приміщення $S = a \cdot b = 29,25$ м², загальна площа столів, шаф, приладів $S_{\text{п}} = 6,0$ м², а корисна площа $S = S - S_{\text{п}} = 23,25$ м².

Об'єм приміщення становить $V = S \cdot h = 23,25 \cdot 3,1 = 72,1$ м³.

Значення об'єму приміщення, що приходить на одну людину, і корисної площі більші за нормативні у відповідності з ДБН В.2.2-3:2018, що не є порушенням.

4.1.2 Мікроклімат виробничих приміщень

Мікроклімат виробничих приміщень — це сукупність параметрів повітря у виробничому приміщенні, які діють на людину у процесі праці, на його робочому місці, у робочій зоні.

Оптимальні мікрокліматичні умови - поєднання параметрів мікроклімату, які при тривалому та систематичному впливі на людину забезпечують зберігання нормального теплового стану організму без активізації механізмів терморегуляції.

Допустимі мікрокліматичні умови — поєднання параметрів мікроклімату, які при тривалому та систематичному впливі на людину можуть викликати зміни теплового стану організму, що швидко минають і нормалізуються та супроводжуються напруженням механізмів терморегуляції в межах фізіологічної адаптації.

В даному випадку середня добова температура в приміщенні складає +22°C даний температурний показник підтримується завдяки штучному обігріву (централізоване водяне опалення). Швидкість руху повітря складає 0,1 м/с, що також задовольняє вимоги.

4.1.3 Шкідливі речовини в повітрі робочої зони

Шкідливі речовини — речовини, які при контакті з організмом людини внаслідок порушення технологічного процесу викликають професійні захворювання, виробничі травми або відхилення стану здоров'я. Шкідливі речовини у повітря робочої зони надходять у вигляді пару, газів та пилу.

Сульфано́л – суміш ізомерів натрієвих солей алкілбензосульфокислот. Фізичний вигляд дає речовини представляє собою сипучий гранульований порошок від жовтого до світло-коричневого кольору, без запаху або зі слабким запахом керосину, добре розчинний у воді.

Сульфано́л не відносять до класу небезпечних речовин згідно постанові № 1907/2006 ЕС, використовують у якості поверхнево активної добавки до миючих засобів, ГДК 3 мг/м³.

Тетрані́л — густа прозора рідина з характерним запахом. Дана речовина є досить токсичною, наприклад, при потраплянні до ротової порожнини викликає роз'їдання шкіри (2 клас безпеки), а також пошкодження або подразнення очей. Дану речовину характеризують як небезпечний згідно директиви 1999/45/ЕС та додаткам до неї. Допустима концентрація у повітрі робочої зони не вище 1 мг/м³. [55]

Для запобігання негативного впливу даних речовин при проведенні дослідження слід уникати вдихання її парів та контакту зі шкірою. Усі дослідження слід проводити в спецодязі (халаті), використовувати захисні резиновими рукавички, засоби захисту очей та обличчя (рекомендовано окуляри для захисту від розбризкування, або окуляри з бічними екранами), забезпечити місцеву та загальну вентиляцію. Усі перераховані вимоги дотримувалися під час проведення експериментальних досліджень.

4.1.4 Освітлення

Для забезпечення відповідних умов праці робоче місце повинно бути оснащено, як природним так і штучним освітленням. Тому освітлення повинно відповідати наступним вимогам:

- створити освітленість, що відповідає характеру зорової роботи і не є нижчою за встановлені норми;
- забезпечити достатню рівномірність та постійність рівня освітленості у виробничих приміщеннях, задля уникнення частотої переадаптації органів зору;

- не створювати засліплювальної дії;
- не створювати на робочій поверхні різких та глибоких тіней (особливо рухомих);
- не створювати небезпечних та шкідливих виробничих чинників (теплові випромінювання, шум, небезпека ураження струмом, пожежо- та вибухонебезпеки світильників);

В лабораторії де відбувалось проведення експерименту дипломної роботи наявне природне та штучне освітлення. Природне освітлення є боковим. Штучне освітлення складається із загального та місцевого (комбіноване).

За ДБН В.2.5-28:2018 характеристика зорової роботи, під час проведення досліджень, відноситься до малої точності з розміром розпізнаваних об'єктів від 1 до 5 мм, що відноситься до 5-го розряду зорової роботи. При комбінованому освітленні освітленість становить 240 лк, за нормами значення повністю вкладається (нормоване значення від 200 до 300 лк).

4.1.5 Небезпека ураження електричним струмом

Порушення вимог електробезпеки при роботі на електроустановках, приводить до електротравм. Електричний струм, що проходить через тіло людини, зумовлює перетворення поглинутої організмом електричної енергії в інші види і спричиняє термічну, електролітичну, механічну і біологічну дію [21].

В лабораторії виконання дослідних робіт наявна велика кількість електроприладів різного призначення, що підвищує ризик ураження електричним струмом від будь-якого з них. Відповідно до ПУЕ:2009 дана лабораторія відноситься до приміщень без підвищеної небезпеки. Усі наявні прилади в лабораторії заземлені.

4.2 Розробка заходів з охорони праці

4.2.1 Методи нормалізації складу повітря робочої зони.

Існують установлені норми, призначених для підтримання чистоти повітря виробничих приміщень у відповідності з вимогами санітарних норм. Усі вони зводяться до конкретних заходів:

- Запобігання проникнення шкідливих речовин за рахунок герметизації обладнання, ущільнення з'єднань, люків та отворів, удосконалення технологічного процесу.
- Видалення шкідливих речовин, що потрапляють в повітря робочої зони, за допомогою вентиляції, аспірації або очищення і нормалізації повітря за допомогою кондиціонерів.

4.2.2 Застосування засобів захисту людини

Герметизація та ущільнення є основними заходами по вдосконаленню технологічних процесів, в яких використовуються або утворюються шкідливі речовини.

При недосконалоості технології, коли уникнення проникання шкідливих речовин в повітря не вдається, застосовують їх інтенсивне видалення за допомогою вентиляційних або аспіраційних систем.

У приміщеннях, при роботі з токсичними речовинами, де неможливо створити нормальні умови, що відповідають нормам мікроклімату, застосовують засоби індивідуального захисту.

Засоби індивідуального захисту (ЗІЗ) в залежності від призначення, поділяються на такі класи: засоби захисту органів дихання, ізолюючі костюми, одяг спеціально захисний, засоби захисту голови, засоби захисту обличчя, засоби захисту очей, засоби захисту рук, засоби захисту ніг, засоби захисту органів слуху, та інші запобіжні засоби.

Ефективне застосування ЗІЗ залежить від їх коректного вибору та умов експлуатації. При виборі необхідно враховувати умови виробництва, вид та тривалість впливу шкідливого фактору, а також індивідуальні особливості людини.

До засобів індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД) належать промислові протигази та ізолюючі дихальні апарати, респіратори, які застосовуються для захисту від шкідливих речовин, що знаходяться в навколишньому повітрі.

4.3 Пожежна безпека

Метою пожежної безпеки об'єкта є попередження виникнення пожежі на визначеному чинними нормативами рівні, а у випадку виникнення пожежі - обмеження її розповсюдження, своєчасне виявлення, гасіння пожежі, захист людей і матеріальних цінностей.

Дане приміщення відноситься до категорії В. Приміщення, що відноситься до даної категорії характеризуються горючими та важкозаймистими рідинами, твердими горючими та важкозаймистими речовинами і матеріалами, здатними при взаємодії з водою, киснем повітря.

Відповідно до класифікації вибухонебезпечних зон згідно з ДБН В.1.1-7:2016, використовувану лабораторію можна віднести до: вибухонебезпечної зони класу 0 – простір, у якому – вибухонебезпечне середовище присутнє постійно або протягом тривалого часу.

До основних причин виникнення пожеж належать:

- недотримання правил пожежної безпеки;
- необережне поводження з вогнем;
- несправність електрообладнання;
- аварії, катастрофи;
- природні явища.

Лабораторія в якій виконувались досліди оснащена вуглекислими вогнегасниками ВВК-2 (ОУ-3) в кількості 3 шт. Також встановлена автоматична пожежна сигналізація із ручними ИП-Р та тепловими сповіщувачами ИП-105 згідно ДСТУ EN 54-4:2003.

Всі металічні та електропровідні частини лабораторії заземлені та встановлені стержневі блискавковідводи для захисту від блискавок.

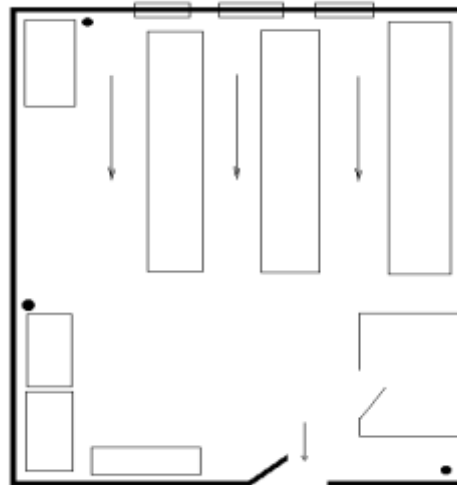


Рис.5.1.План евакуації під час пожежі в лабораторії.

→ – Напрямок руху під час евакуації.

● – Засоби пожежогасіння.

4.4 Розрахункова частина

У разі перебування людини в атмосфері з постійною концентрацією токсиканту (НХР) значення пробіт-функції можна визначити за співвідношенням:

$$Pr = a + b \ln(c^n \tau)$$

де c – концентрація токсиканту, ppm;

τ – тривалість експозиції, хв;

значення коефіцієнтів a, b, n – знаходяться в табличних даних.

Концентрація токсиканту «с» (ppm) (part per million by volume) пов'язана з концентрацією «с» (мг/л) наступним співвідношенням:

$$c_{\text{ppm}} = 10^{-3} c (273,15 + t) / (12,187 M),$$

де t – температура суміші, $^{\circ}\text{C}$; M – молекулярна маса токсиканту.

Для тетранілу:

Речовина	a	b	n
Тетраніл	-5,51	7,49	2,000

$c = 0,03$ мг/л; $\tau = 60$ хв; $t = 20$ $^{\circ}\text{C}$.

$$Pr = -5,51 + 7,49 \cdot \ln(0,3^2 \cdot 60) = 7,12$$

Згідно розрахованих табличних даних ступінь ураження, що залежить від пробіт функції буде дорівнювати:

$$P_{\text{yp}} = 90\%$$

Це свідчить про досить високий ризик ураження відкритих ділянок тіла, слизових оболонок очей та органів дихання. Згідно паспорту безпеки достатньо загальної вентиляції, у даній лабораторії використовується спеціальна вентиляція, що дозволяє максимально безпечно проводити дослідження.

$$c_{\text{ppm}} = 10^{-3} \cdot 0,3(273,15 + 20) / (12,187 \cdot 185)$$

$$c_{\text{ppm}} = 3,9 \cdot 10^{-4}$$

Проблема тривалого токсичного впливу малих концентрацій токсикантів на людину є однією з самих складних, оскільки теорія практично відсутня, а експеримент типу «ефект-доза» складний через рівнобіжну дію багатьох токсикантів.

Висновки до розділу 4

Розраховано геометричні розміри лабораторії що становлять: об'єм - 72,1 м³, корисна площа – 23 м². Мікrokлімат у виробничому приміщенні характеризується середньою добовою температурою 22°C і підтримується завдяки штучному обігріву.

У даному розділі розглянуті фізичні властивості використаних в експериментальній частині поверхнево-активних речовин, а саме сульфоналу та тетранілу. Показано, що сульфонал не є небезпечною речовиною, а тетраніл відносять до другого класу небезпеки (ГДК у повітрі 1 мг/м³). Робоче місце оснащено штучним та природнім освітленням, що відповідає нормативним документам. Усі наявні в лабораторії прилади заземлені, що гарантує безпеку в роботі. В робочому приміщенні за рахунок вентиляції видаляються шкідливі речовини, що потрапляють в повітря робочої зони.

Під час роботи з отруйними і забруднюючими речовинами слід використовувати спецодяг та засоби індивідуального заходу. Лабораторія в якій виконувались досліди оснащена вуглекислими вогнегасниками ВВК-2 (ОУ-3) в кількості 3 шт., що застосовуються для гасіння легкозаймистих та горючих рідин.

Дані лабораторні умови відповідають усім діючим стандартам та вимогам нормативно-правових актів з охорони праці.

Згідно розрахованих табличних даних ступінь ураження, що залежить від пробіт функції буде дорівнювати 90%. Це свідчить про досить високий ризик ураження відкритих ділянок тіла. Слід відзначити, що робоча концентрація тетранілу в розчині була досить малою, і становила $3 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, що свідчить про безпеку у його використанні.

Розділ 5. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

5.1 Токсичність тетранілу та сульфонолу

Тетраніл (триметилбензиламоній хлорид) –поверхнево активна речовина (ПАР), яка активно застосовується у промисловості в якості компоненту миючого засобу. Використання даної ПАР має обмеження. Гранично допустима концентрація (ГДК) тетранілу у повітрі робочої зони $0,1\text{мг/м}^3$, вже при 1мг/м^3 викликає гостру реакцію через 96 годин.

Тетраніл відносять до II класу небезпеки згідно ГОСТ 12.1.005-88, небезпечний на організм людини за своєю дією. Має лужні властивості ($\text{pH} = 8,4$) та гостру подразнювальну дію на слизову дихальних шляхів, очей та шкіру різної інтенсивності, у певних випадках можливе виникнення опіків. Є небезпечним для навколишнього середовища. Особливо негативний вплив даної речовини є для водних об'єктів. [56]

Сульфонол (алкілбензолсульфонат)– поверхнево-активна синтетична речовина, яка зазвичай є у вигляді порошку. Має легкий запах гасу. Речовина складається з ізомерів солей натрію та алкілбензолсульфоокислот (не менше 80%), Na_2SO_4 (не більше 15%). Сульфонол використовують як миючий засіб для очищення забруднених та жирних поверхонь. У нафто- і газовидобутку речовина застосовується для збільшення «віддачі» пластів, дозволяючи підвищувати її ефективність. Можливе використання сульфонолу для інгібування кислотної та сірководневої корозії. Дана речовина добре розчиняється у воді та в нафті, утворюючи при цьому багату піну.

Сульфонол відносять до III класу небезпеки згідно ГОСТ 12.1.005-88. Продукт не горить, не утворює вибухонебезпечних сумішей з повітрям і не спалахує, не токсичний. Гранично допустима концентрація (ГДК) сульфонолу в повітрі робочої зони $1 - 10\text{мг/м}^3$.

Мірою безпеки при роботі з тетранілом та сульфонолом є захист дихальних шляхів, а саме використання індивідуальних засобів захисту органів дихання, очей та шкіри. Після завершення роботи, ретельне миття рук є гострою необхідністю. [57]

У разі потрапляння речовини на шкірний покрив чи в очі, необхідно миттєво промити великою кількістю води протягом декількох хвилин. При потребі звернутися за медичною допомогою.

При потраплянні речовини в організм через ротову порожнину, необхідно також промити рот водою, надати потерпілому доступ до свіжого повітря та забезпечити спокійне та вільне дихання. У випадку потрапляння тетранілу до стравоходу, необхідно напоїти потерпілого великою кількістю води. Якщо потерпілий відчуває нудоту варто зупинитись, оскільки блювота у даному стані є небезпечною. Самостійне викликання блювоти є небезпечним для потерпілого. При виникненні блювоти, необхідно опустити голову, щоб блювотні маси не потрапили до легень.

Приміщення де проводяться роботи з речовиною, мають бути обладнані приточно-витяжною та загальною вентиляцією. Обладнання має бути герметичним, також слід дотримуватись техніки безпеки, міри пожежної безпеки, дотримуватись правил виробничої та індивідуальної гігієни, застосовувати засоби індивідуального захисту.

У випадку витоку, розливу речовини необхідно негайно оповістити органи держсанепідемслужби. Невеликі розливи варто засипати піском чи іншим інертним матеріалом, після чого зібрати в окрему тару та відправити на ліквідацію в спеціально відведені місця. Великі розливи варто обгородити земляним насипом, перешкоджаючи потрапляння продукції в водоносні горизонти, джерела водопостачання та інші об'єкти господарської діяльності. [54]

5.2 Негативний вплив розчинів ПАР на водне середовище та ґрунти

У промисловому виробництві вода використовується для приготування мастильно-охолоджуючих рідин, для гідравлічних випробувань обладнання та

обробки приміщення. Основними домішками у стічних водах є металеві та абразивні частинки, сода, масла, мила, пил та інше. Вміст нафтопродуктів в стічних водах може сягати до 1200 мг/л.

Існує декілька методів очищення стічних вод, що містять домішки поверхнево-активних речовин (ПАР), включають: адсорбцію на інертних матеріалах і природних сорбентах, пінну сепарацію, іонний обмін, хімічне осадження у вигляді нерозчинних сполук, коагуляцію, екстракцію, деструктивне руйнування. Вибір ефективного методу очищення стічних вод залежать від концентрації та типу ПАР, складу інших забруднюючих речовин, вимог до ступеня очищення[58].

Поверхнево-активні речовини у складі стічних вод знаходяться у вигляді сорбатів або розчинних сполук. Частина розчиненої речовини розподіляється на поверхні водної плівки. Частина ПАР, що осідають і накопичуються в осаді, в анаеробних умовах можуть спричиняти вторинне забруднення водою.

Поверхнево-активні речовини, залежно від властивостей, при їх розчиненні у воді та його характеристик, поділяють на:

- аніоноактивні;
- катионоактивні;
- амфолітні;
- неіоногенні.

Аніоноактивні – утворюють негативно заряджені іони у воді. До даного типу ПАР відносяться солі сірчаноокислих ефірів і солі сульфокислот (сульфонати). Радикал можуть бути алкільним, алкілнафтільним, алкілакрильним. Сполуки можуть містити функціональні групи та подвійні зв'язки.

Катионоактивні – іонізуються у водному розчині і утворюють позитивних органічних іонів. Це четвертинні амонієві солі, які найчастіше складаються з

вуглеводневого радикала з прямим ланцюгом; етил, метил, або бензильного радикала; атома хлору, бром, йоду або залишку етил або метилсульфіта.

Амфолітні – можуть проявляти різні властивості в залежності від значення рН середовища. У кислотному середовищі вони дані ПАР виявляють катіоноактивні властивості, а у лужному – аніоноактивні.

Неіоногенні – у водному розчині не дисоціюють на іони.

За ступенем біохімічної стійкості та структурі ПАР розділяють на жорсткі, проміжні і м'які. Найлегше окисленню піддаються первинні та вторинні алкілсульфати нормальної будови. Швидкість окислення у сполуках з більш розгалуженим ланцюгом знижується. Алкілбензолсульфонати на основі тетрамерів пропілену відносять до ПАР, що важко руйнуються.

При зниженні температури - знижується і швидкість окиснення полімерів ПАР. В природних водах при температурі навколишнього середовища 0-5 °С окиснення відбувається дуже повільно. Для процесів окисного самоочищення найбільш сприятлива нейтральне або слабколужне середовище природної води – рН 7-9.

У природних водоймах ПАР погіршують кисневий режим та органолептичні властивості води, а через повільні процеси окиснення можуть довгий час негативно впливати на екосистему. Високе піноутворення – ще один негативний фактор впливу. За даними вже при підвищенні концентрації ПАР (5-15 мг / дм³) у риб відбувається руйнування слизових покривів, а при вищих концентраціях спостерігається кровотеча зябер.

Показник гранично допустимих концентрацій для різних ПАР знаходиться в діапазоні від 0.1 до 1.6 мг/дм³. У процесі біохімічного окислення дані речовини розкладаються з утворенням вторинних продуктів забруднення – альдегідів, спиртів, органічних кислот, а при розкладанні ПАР з бензольні кільцем у структурі молекули – фенолів.

Методи очищення стічних вод від ПАР можна розподілити на методи, що підходять для очищення стічних вод з невисокою концентрацією речовин (10-100 мг/дм³) та на ті, які підходять для очищення стоків з високими концентраціями ПАВ (100-1000 мг/дм³).

Для очищення стоків з низькою концентрацією застосовують сорбційні методи з використанням іонообмінних смол і полімерних адсорбентів; флокуляцію; методи електрокоагуляції; методи адсорбції на вугіллі; зворотного осмосу; біохімічні методи очищення (біоокиснення і біосорбції); метод озонування.

Для очищення стічних вод з високою концентрацією використовують методи флокуляції; екстракції; іонного обміну; коагуляції; а також електричні і комбіновані методи – електрокоагуляція, електрофлотація, гальванокоагуляція, електрофлотокоагуляція.

Кожен з цих методів має свої недоліки та обмеження щодо застосування. Поєднання декількох технічних методів при очищенні стічних вод дозволяє отримати найбільш високий ступінь вилучення ПАР.

Адсорбція.

В установках для очищення стоків від поверхнево активних речовин зазвичай використовують гранульоване активоване вугілля. На відміну від порошкоподібного вугілля, у гранульованого - менші втрати при регенерації, а вартість регенерації гранульованого вугілля є нижчим за порошкоподібне. Адсорбцію за допомогою вугілля доцільно використовувати на стадіях доочищення стоків з вмістом поверхнево активними речовинами не більше 100-200 мг/дм³. При цьому можливо досягнути високий ступінь очищення, до 95%.

Іонний обмін.

Сорбція іонами є найбільш ефективною для стічних вод з вмістом поверхнево-активних речовин не більше 100 мг/дм³. Для видалення аніоноактивних речовин використовують середньолужні і сильнолужні іони. Недоліком методу

іонного обміну є необхідність установки великої кількості іонітових фільтрів, що мають короткий робочий і їх часта регенерація. Очищення води від поверхнево активних речовин методами іонного обміну є доцільним лише у випадках, коли до очищеної води пред'являються високі вимоги. Ступінь очищення методом іонного обміну порядку 80-90%.

Коагуляція.

У якості коагулянтів застосовують сірчаноокислий алюміній або сірчаноокисле залізо. Даний метод підходить лише для очищення слабо концентрованих розчинів аніонних ПАВ (1-20 мг/дм³), і є досить затратним через високі втрати, необхідність використання великої кількості коагулянтів, переробку великої кількості осаду, що випадає. Ступінь очищення близько 90%.

Пінна флотація.

Метод пінної флотації ефективний для слабо концентрованих розчинів ПАВ, тому що при зростанні концентрації різко збільшується об'єм піни. Ефективність даного методу очищення залежить від багатьох факторів: розмірів бульбашок газу, рН середовища, температури, висоти шару розчину, присутності в розчині інших іонів. Створення оптимальних умов для перебігу піноутворення – є досить складним завданням. Найчастіше даний метод очищення вимагає попередньої обробки стічних вод.

Електрохімічні методи.

Електрохімічні методи мають безліч переваг аніж класичні методи очищення стічних вод від поверхнево-активних речовин і мають широкі перспективи.

Метод електрокоагуляції є ефективний для очищення стічних вод від алкілсульфонатів у високій концентрації при рН стічних вод 11-11,5 (за даними). Для підлужування стічних вод зазвичай застосовується оксид кальцію. У даному методі використовуються алюмінієвий анод і мідний катод, густина струму складає

3 А/дм², тривалість обробки – 20-30 хвилин. Ефективність очищення від алкілсульфонатів становить понад 98%.

Якщо концентрації ПАР у розчинах невисокі (до 100 мг/дм³) використовують метод прямої електрокоагуляції без додавання нейтралізуючих агентів.

Найбільш ефективними для очищення стічних вод від ПАР є комбіновані методи, які поєднують у собі декілька процесів: коагуляцію, сорбцію, електроліз і флотацію. Вода подається в реакційну камеру з електродами. На поверхні електродів генеруються йони металів з утворенням гідроксидів. Водночас відбувається процес гідролізу води з виділенням газоподібного водню (на катоді) та кисню (на аноді). Частинки коагулянту та бульбашки газу в умовах обмеженого простору інтенсивно піддаються коагуляції забруднень, що підвищує ефективність процесу флотації. Утворена піна відводиться в камеру збору, а очищена вода - на відстоювання. Оптимальний час обробки – 20 хвилин, густина струму 85 А/м².

Фізичні методи.

Дані методи очищення води, засновані на впливі ультразвуку, радіаційного, електростатичного та магнітного полів. Фізичні доповнюють основні методи очищення води від синтетичних ПАР високих концентрацій, підвищуючи їх загальну ефективність.

При впливі магнітного поля на стічну воду прискорюється процес флотації, осадження та агрегації зважених речовин, також змінюється структура осаду. Методи електромагнітної обробки стічних вод перспективні завдяки невисокій вартості обладнання та малу енергоємність.

Біохімічні методи.

В процесі очищення стічних вод, ПАР частково сорбуються активним мулом, або видаляються з води за допомогою осадження. При високих концентраціях поверхнево-активних речовин в аеротанках спостерігається активне піноутворення[50].

При первинному надходженні стічних вод, що містять ПАР, в аеротанки чи біофільтри, відразу відбувається інтенсивна адсорбція даних речовин. Кількість ПАР, що видаляються за допомогою адсорбції, залежить від хімічної будови даних речовин. Якщо їх біохімічне окиснення відбувається недостатньо активно, вони здатні накопичуватися в активному мулі, що може привести до його деградації.

Найбільш негативний вплив мають «жорсткі» ПАР, які вже при концентрації близько 15 мг/дм^3 погіршують процес перебігу біохімічних процесів. При концентрації 10 мг/дм^3 спостерігається інтенсивне піноутворення, що зазнає очищення. Активний мул починає деградувати, мікроорганізми подрібнюються. При концентрації 20 мг/дм^3 життєдіяльність мікроорганізмів пригнічується.

Неіоногенні (так звані «м'які» ПАР), також мають негативний вплив на процеси біохімічної очистки, але це відбувається при їх більш високому вмісті. При концентрації в стоках понад 50 мг/дм^3 вони викликають незначне підвищення ГДК очищених стоків. Якщо до складу стічних вод входять ПАР, що відносяться до проміжної групи, спостерігаються процеси піноутворення в аеротанках та погіршення ефективності процесу очищення при концентрації цих речовин понад 20 мг/дм^3 .

Ступінь впливу ПАР на процеси біохімічного окиснення на пряму залежить від особливостей їх будови і здатності молекул до адсорбції та їх біохімічного розпаду. Стічні води, що мають високий вміст поверхнево-активних речовин необхідно піддавати розведенню для отримання нижчих концентрацій ПАР у них, або попередньому очищенню.

Озонування

Озон – найсильніший природний окиснювач, який вступає в реакцію з багатьма органічними та неорганічними сполуками і має високу розчинність у воді. На його властивостях базується група окиснювальних методів очищення стічних вод.

Озонування є перспективний методом для очищення стічних вод від поверхнево-активних речовин за низької концентрації. В результаті реакції з озоном утворюються нетоксичні продукти, що не мають негативного впливу на екосистеми.

При озонуванні стічних вод з вмістом ПАР 26 мг/дм³ при лужній реакції середовища (рН = 9-10), повне розкладання відбувається протягом 3-5 хвилин. При слабкокислому середовищі реакція відбувається в 5-6 разів повільніше. Ступінь очищення вод становить близько 90%.

Окрім безпосереднього озонування, для очищення стічних вод є перспективним використання редокс-системи, в якій озон поєднується з іншими окиснювачами. Це дає збільшення ефективності очищення та зниження витрати реагентів. Один з перспективних методів очищення є деструкція поверхнево-активних речовин спільним впливом озону і пероксиду водню.

Висновки до розділу 5

Розроблена нами добавка у складі технологічних мастильно-охолоджуючих рідин має ряд переваг у порівнянні з попередніми розробками. Найбільшою перевагою є її порівняна безпечність, адже у складі даної інгубуючої добавки присутні дві ПАР, що за малого значення концентрацій, порівняно безпечні як для людини так і для навколишнього середовища.

Використання катіоноактивних (тетранілу), та аніоноактивних (сульфонолу) ПАР у складі технологічних рідин дозволяє досягнути явища синергізму. Завдяки цьому досягається підвищена поверхнева активність суміші, навіть при низьких сумарних концентраціях компонентів поверхнево-активних речовин – 0,03 моль/дм³, порівняно з ефективністю самостійного використання сульфонолу та тетранілу. Застосування низьких концентрацій дозволяє суттєво зменшити негативний вплив тетранілу на організм людини та навколишнє середовище. В розділі Охорона навколишнього середовища розглянуті основні методи очищення стічних вод від забруднення ПАР. До поширених та ефективних методів відносяться: іонний обмін;

адсорбція; пінна флотація; електрохімічні методи. Але, все ж таки, найбільш ефективним та економічним методом очищенням стічних вод є коагуляція з електролізом.

Досягнувши задовільних результатів, як за екологічними показниками, адже застосування нової добавки значно знизить витрати на утримання та експлуатацію робочого обладнання, а також ціна самої сировини є значно нижчою, що також є вагомою перевагою.

Очищення відпрацьованої мастильно-охолоджуючої рідини при застосуванні розробленої добавки не потребує великих витрат, та складної апаратури. Отже, розроблена нами добавка до складу якої входить поверхнево-активна речовина є на наш час екологічно і економічно доцільною.

Висновки

1. Одним із найефективніших і економічно-обґрунтованих методів захисту сталі від електрохімічного корозійного руйнування є інгібіторний метод.
2. Індивідуальне використання нітриту натрію в якості інгібітора, призводить до утворення локальних пітінгових уражень, а використання окремо взятих сульфонолу і тетранілу – до незначного гальмування анодного процесу тому ефективним є застосування сумішей на їх основі.
3. За методом ізомолярних серій було встановлено екстремуми протикорозійного захисту композицій нітрит-сульфонол, нітрит-тетраніл за однакового співвідношення концентрацій нітриту і сульфонолу, а також нітриту і тетранілу як 2:1 з сумарною молярною концентрацією 0,03 моль/дм³.
4. Масометричні дослідження за методом ізомолярних серій показали більш високу протикорозійну ефективність композицій нітрит-сульфонол порівнянно з ефективність композиції нітрит – тетраніл, що пояснюється більш високою поверхневою активністю і в наслідок цього адсорбційною здатністю сульфонолу порівняно з тетранілом.
5. Поляризаційні потенціостатичні дослідження показали, що застосування композиції нітрит-сульфонол призводить до значного гальмування корозії сталі. Високі значення густини струму не дають можливості утворення області пасивації, тому для посилення оксидних плівок було необхідним підлужити середовище фонового розчину до рН =10,25.
6. Встановлені області корозійних електродних потенціалів і рН (-0,128В і рН=10,25), за яких система Fe-H₂O відповідно до діаграми Пурбе знаходиться в області термодинамічно стійких гідратованих оксидів Fe (III) (Fe(OH)₃), де відбувається ефективна пасивація сталі від електрохімічної корозії в нейтральних водно-сольових середовищах.

7. Одержані результати доцільно використовувати для створення ефективних технологічних рідин, що використовуються в процесах обробки та різання металів.

СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Клинов И.Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионно-стойкие материалы / 2-е изд., перераб. и доп / И.Я. Клинов. – М.: МАШГИЗ, 1954., с 21-22
2. Мингулина Э.И. Масленникова Г.Н. Коровин Н.В. Филиппов Э.Л. Курс общей химии. 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. шк., 1990.—446 с: ил. МЭИ, 1990 под редакцией Коровина. с. 229-230
3. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія: підруч. - К.: Либідь, 1993. - 544 с.
4. Томашов Н. Д. , Чернова Г. П. , Маркова О. Н. . Сб.: «Коррозия металлов и сплавов». М. Metallurgizdat, 1963, стр. 73.
5. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии: Справочник рабочего. Л. С. Саакян, А. П. Ефремов, И. А. Соболева, Н. П. Глазов, А. Ф. Светличкин, 1985
6. П. М. Сопрунюк, В. М. Юзевич. Діагностика матеріалів і середовищ. Енергетичні характеристики поверхневих шарів. — Л: ФМІ ім. Г. В.
7. . Ф. Тодт Коррозия и защита металлов от коррозии. Пер. с нем. Под ред. к.х.н. П.Н. Соколова – Л.: «Химия», 1966. 848 с.
8. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И.В. Семеновой. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.
9. Семёнова И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семёнова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с
10. Улиг Г. Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: пер. с англ. / Г. Г. Улиг, Р. Ревин; под ред. А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.
11. Ледовских В.М, Левченко С.В. Термодинамічний аспект розроблення інгібіторних методів захисту сталі від корозії у водно-солевих середовищах. – Вісник НАУ, 2008 №4 с 126-131.

12. Григорьев В.П. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии / В.П. Григорьев, В.В. Экилик. – Ростов-на-Дону: изд. РГУ, 1978. – 184 с.
13. Антропов Л.И., Ледовских В.М., Кулешова Н.Ф. – Влияние строения ингибиторов – алифатических и гетероциклических аминов на коррозию железа в нейтральной среде // Защита металлов. – 1972. – т.8. - №1. – с. 50-55.
14. Н.Н.Круглицкий Основы Физико-химической механики, К, 1975, 268с
15. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник Для вузов.-2-е изд., перераб. идоп.- М.: Химия, 1988.- 464 с.
16. Н.Н.Круглицкий Основы Физико-химической механики, К, 1975, 268с
17. Поверхностию-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение К.Р. Ланге; - СПб.: Профессия, 2007. - 240 стр., пл.
18. Жук Н.П. Курс коррозии и защиты металлов — М.: Металлургия, 1976. — 472 с.
19. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофаз. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов. – М.: Изд-во МГУ, 1952. – 245 с.
20. Ледовских В.М, Левченко С.В., Корозія матеріалів: лабораторний практикум / - К.: НАУ 2018 с. 16-18.
21. Ледовских В.М. Синергическое ингибирование коррозии стали в нейтральной среде композициями азотных органических оснований с нитритом натрия В.М. Ледовских Защита металлов – 1983. – Т. X. – С. 84-90.
22. В.В. Скорчеллетти. Теоретическая электрохимия. Л.: «Химия», 1970. – 608 с.
23. Розенфельд И.Л., Фролова Л.В., Тавадзе Н.Н Синергический эффект при защите стали от коррозии неорганическими ингибиторами в нейтральных электролитах. – Защита металлов,1980, т. XVI, №2, с. 133-136
24. V. Ledovskyh, Yu. Vyshnevskya, I. Brazhnyk, S. Levchenko, “Thermodynamic approach to purposeful design of synergistic inhibitive compositions for corrosion

- protection in aqueous saline medium”2018, №4. – Physicochemical Mechanics of Materials”
25. Улиг Г. Коррозия металлов. Пер. с англ. Под ред. А.В. Турковской. – М.: Металлургия, 1968. – 276 с.
 26. Brasher D. Nature. – 1962. – v. – 193.- № 4818. – P 768.
 27. Ioseph C. 3-rd European Symposium on Corrosion Inhibitors. – Degli. Study Di Ferrara, 1967. – P. 371.
 28. Чувилова В.А. Защита металлов. – 1971. – Т. 7. - № 2. – С. 185.
 29. Hancock J.P., Meyne J.E. // J. Appl. chem. – 1959. – v. 9. - № 7. – P. 345.
 30. Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов (локальные коррозионные процессы). – М.: Металлургия, 1970. – 448 с.
 31. Скорчелетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. – Л.: Химия, 1973. – 26\54 с.
 32. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: изд. АН СССР, 1959. – 512 с.
 33. Розенфельд И.Л., Маршаков И.К. Ингибиторы коррозии. – М.: ВЦСПС профиздат, 1957. – 149 с.
 34. Фрумкин А.Н. и др. Кинетика электродных процессов. – М.: издательство МГУ, 1952. – 319 с.
 35. Сухотин А.М. Способы защиты оборудования от коррозии. - Л.: Химия, 1987. – 279 с.
 36. Сухотин А.М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. - Л.: Химия, 1989. – 320 с.
 37. Коррозионное поведение и пассивное состояние металлов: Сборник научных трудов под ред. А.М. Сухотина – Л.: Химия, 1977. – 60 с.
 38. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія. Переклад з російської В.П. Ріжко – К.: Либідь, 1993. – 540 с.
 39. Сухотин А.М. Пассивность и коррозия металлов: Сборник статей. – Л.: Химия, 1971. – 206 с.

- 40.Томашов Н.Д. Коррозия и защита сталей: Сборник статей – М.: Химия, 1959. – 190 с.
- 41.Ребендер П.А. Успехи коллоидной химии. – М.: Наука, 1973. - № 4.
- 42.Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. – К.: Техніка, 1984. – 154 с.
- 43.Ледовских В.М., Троповская И.Н. Поверхность Физика, химия, механика. – 1989. - №3. – С. 113.
- 44.Ледовских В.М. Защита металлов. – 1983. – Т. 19, №1. – С.84.
- 45.Ледовских В.М., Камехо-Хиниебра Х.Х. Защита металлов. – 1993. – Т. 29, №4. – С. 597.
- 46.Ледовских В.М. Защита металлов. – 1987. – Т. 23, №6. – С. 968.
- 47.Иофа З.А., Никифорова Ю.А., Батраков В.В. Тр. 3-го Междунар. конгресса по коррозии металлов. – М.: Мир, 1968. – Т.2. – С. 27.
- 48.Антропов Л.И., Погребова И.С. Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. – М.: ВИНТИ, 1973. – Т.2. – С. 27.
- 49.Ледовських В.М. Защита металлов. – 1984. – Т. 20, № 1. – С. 54.
- 50.Федоров Ю.В. Тр. 3-го Международного конгресса по коррозии металлов. – М.: Мир, 1968. – Т. 2. – С. 150.
- 51.Ледовских В.М. Защита металлов. – 1983. – № 2. – С. 290.
- 52.Ледовских В.М., Приходченко П.Г. Синергические эффекты в смесях поверхностно активных веществ, Матеріали IV Міжнар. Наук. Техн. Конф. „Авіа 2002”. – Т. 4. Аеропорти та їх інфраструктура. – К. – С. 41.77.
- 53.Антропов Л.И. Приведенная или фи-шкала потенциалов и ее использование при изучении кинетики электрохимических реакций. – Л.: Знание, 1965.
- 54.Лазарев Н.В. Вредные вещества в промышленности: Справочник для химиков инженеров и врачей - Л.: Химия, 1971. – 22 см.
- 55.Волощенко О.И., Медяник И.А. Гигиена и токсикология бытовых химических средств. -К.: Здоров'я, 1984. —144 с.

- 56.**Проданчук М.Г., Мудрый И.В. Поверхнево-активні речовини в агропромисловому комплексі: еколого-гігієнічні аспекти. —Київ: Наукова думка, 2000. —128 с.
- 57.**Бондаренко Л.А., Жуков В.И., Сидоренко Н.А. // Гигиена и санитария. — 1988. —№3. —С. 68–69.
- 58.**Волощенко О.И., Мудрый И.В. Гигиеническое значение поверхностно - активних веществ. — К.: Здоров'я. 1991. — 176 с.
- 59.**Калашников А.А. Гигиенические и экологические проблемы производства синтетических моющих порошков. —Автореф. Дисертація д-ра мед. наук. — Донецк, 1992—43 с. Поляков А.А., Алагезян Р.Г. // Гигиена и санитария. — 1974. —№4. —С. 115–117.
- 60.**Гудзь О.В., Писько Г.Т. ,/ Микробиологический журнал. —1988. —Т. 50, №3. —С. 75–78.

