

Т.С. Соколова, Е. А. Воложенинова

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

КОРРОЗИЯ СТАЛИ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЖЕЛЕЗОБАКТЕРИЙ И МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ НЕЕ

Приведены результаты исследований коррозии стали под воздействием железобактерий, выделенных из речной воды. Скорость коррозии стали увеличивается в присутствии железобактерий в умягченной воде. Цинковые покрытия и тетраборат натрия $Na_2B_4O_7$ в растворе уменьшают скорость коррозии и оказывают биоцидное действие в отношении железобактерий.

Многие микроорганизмы обладают коррозионно-агрессивным действием и вызывают биологическую коррозию конструкционных материалов. Коррозия под воздействием микроорганизмов часто происходит в системах промышленного водоснабжения, в трубах центральных отопительных систем, в конденсационном оборудовании [1–3]. В этих случаях в качестве основных конструкционных материалов часто используют углеродистые стали, выделяющие в качестве первичных продуктов коррозии ионы железа (II), которые способствуют развитию, например, железобактерий. Под воздействием железобактерий изменяется скорость коррозионных процессов, а на внутренней поверхности труб образуются значительные по объему отложения продуктов коррозии.

В водных растворах коррозия металлов происходит преимущественно по электрохимическому механизму. В присутствии микроорганизмов одновременно протекают биохимические процессы, обусловленные метаболизмом, которые могут влиять на электрохимический процесс. Обычно используемые защитные мероприятия от электрохимической коррозии могут воздействовать и на поведение микроорганизмов, что следует учитывать для поиска методов защиты от коррозии, протекающей под воздействием микроорганизмов в водных средах.

Подготовку образцов стали (Ст. 3) к испытанию проводили по ГОСТ 9.912–89 [4]. После испытаний оцинкованной стали удаление продуктов коррозии проводили раствором NH_4Cl по ГОСТ 9.907–83 [5].

Образцы стали имели размеры 3×7 см. Образцы помещали в стеклянный стакан с 200 мл коррозионной среды при полном их погружении. Продолжительность испытаний составляла 20–22 сут в условиях естественной аэрации. Величину рН раствора определяли в течение всего периода испытаний через каждые 2–3 сут. В коррозионную среду вводили железобактерии, выделенные из воды реки Камы. Исходная концентрация железобактерий составляла 10⁵ кл/мл. В качестве коррозионной среды использовали, в основном, дистиллированную или речную воду после ее стерилизации.

Скорость коррозии оценивали глубинным K_{Π} (мм/год) и массовым K_m^- (г/м²·ч) показателями коррозии. Массовый показатель коррозии определяли по результатам гравиметрических измерений по соотношению

$$K_m^- = \frac{\Delta m}{S \cdot t},$$

где Δm – изменение массы металла в результате испытаний, г; S – площадь поверхности образца, м²; t – время испытаний, ч. Глубинный показатель коррозии вычисляли по формуле

$$K_{\Pi} = \frac{8,76 \cdot K_m^-}{\rho},$$

где ρ – плотность металла, г/см³.

Эффективность ингибитора оценивали по величине коэффициента торможения γ (ингибиторный эффект),

$$\gamma = \frac{K}{K_i},$$

и степени защиты Z (защитный эффект, %),

$$Z = \left(\frac{K - K_i}{K} \right) \cdot 100,$$

где K и K_i – скорость коррозии без ингибитора и в присутствии ингибитора.

Исследована биологическая коррозия стали в дистиллированной воде и пресных водах (табл. 1). Присутствие в дистиллированной воде железобактерий увеличивает массовый показатель коррозии на 14–24 %, что свидетельствует о возможном биологическом окислении ионов же-

леза (II). При коррозии в пресных водах массовый показатель коррозии остается достаточно высоким, но может и уменьшаться. Так, при коррозии в воде реки Камы массовый показатель в присутствии железобактерий заметно уменьшился.

Таблица 1

Скорость коррозии стали под воздействием железобактерий

№ п/п	Коррозионная среда	Скорость коррозии K_m^- , г/м ² ·ч	
		без железобактерий	в присутствии железобактерий
1	Дистиллированная вода при исходном значении рН 6	0,046	0,055
2	Дистиллированная вода при исходном значении рН 8,0–8,4	0,035	0,040
3	Дистиллированная вода при исходном значении рН 9	0,026	0,032
4	Водопроводная вода	–	0,050
5	Вода реки Камы	0,052	0,028
6	Вода реки Данилихи	–	0,066

Ингибирующее действие железобактерий обычно связывают с экранирующим эффектом плотных пленок продуктов коррозии сложного состава. Такие случаи известны при коррозии углеродистых сталей [6]. Однако использование пресных вод без их умягчения приводит к отложениям солей. Присутствие железобактерий дополнительно увеличивает объемы образующихся осадков вследствие накопления гидроксида железа в их слизистых чехлах.

В процессе коррозии изменяется величина рН растворов (рис. 1). Так, при коррозии в дистиллированной воде величина рН сначала уменьшается до 4,3–5,5. Это может быть обусловлено растворением углекислого газа в воде. В дальнейшем наблюдается постоянное увеличение значения рН и его стабилизация через 15 сут на уровне значений 8–9, очевидно, вследствие протекания кислородной деполяризации. При установлении начального значения рН, равного 5, растворимость углекислого газа уменьшается, и в процессе биологической коррозии наблюдается только постоянное увеличение значений рН.

При коррозии в речной воде стабилизация величины рН через 21 сут не происходит. В присутствии железобактерий рН остается несколько больше по величине и не превышает значение 6,6 (кривые 4 и 5).

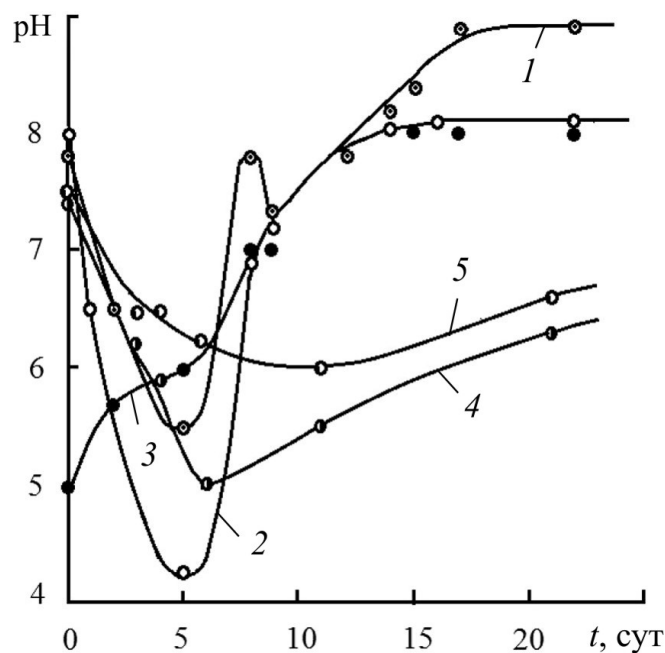
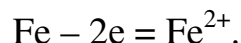
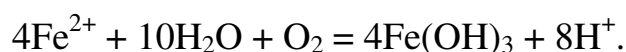


Рис. 1. Изменение pH при коррозии стали в дистиллированной (1–3) и речной (4, 5) воде: 1, 4 – без железобактерий; 2, 5 – в присутствии железобактерий; 3 – в присутствии железобактерий при подкислении HCl

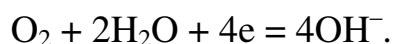
Железобактерии влияют на коррозионный процесс следующим образом. Первоначально вследствие электрохимической неоднородности поверхности металла на анодных участках образуются ионы железа (II):



Ионы Fe^{2+} окисляются под воздействием железобактерий:



Известно, что за счет энергии данной реакции железобактерии наращивают биомассу, используя углекислый газ воздуха. Продуктами метаболизма являются гидроксид железа (III), который накапливается в чехлах железобактерий, а также ионы водорода H^+ . На катодных участках происходит кислородная деполяризация:



Результатом воздействия железобактерий на коррозионный процесс являются: возникновение концентрационных коррозионных гальванических элементов в результате поглощения ионов Fe^{2+} железобактериями; возникновение зон дифференциальной аэрации кислородом вследствие его поглощения железобактериями и образования анаэроб-

ных зон под слоем совместных отложений с гидроксидом железа (III); уменьшение значений pH коррозионной среды. Данные факторы дополнительно увеличивают электрохимическую неоднородность поверхности металла.

Для защиты от электрохимической коррозии в водных растворах широко используются покрытия и ингибиторы. С целью осуществления защиты важно оценить поведение железобактерий при проведении данных защитных мероприятий.

Проведены исследования коррозии образцов оксидированной и оцинкованной стали в присутствии железобактерий (табл. 2). Исследования показали, что в случае использования покрытий коррозионная стойкость повышается. При использовании оксидированной стали глубинный показатель коррозии уменьшается в 1,2 раза. Использование оцинкованной стали приводит к уменьшению глубинного показателя коррозии в 1,5–1,7 раза в исследованном интервале значений pH.

Таблица 2

Скорость коррозии под воздействием железобактерий при защите покрытиями

Металл, покрытие	Исходное значение pH	Наличие железобактерий через 22 сут	Скорость коррозии $K_{г}$, мм/год
Сталь оксидированная	6,3	Не определено	0,052
Сталь оцинкованная	6,9	Нет	0,040
Сталь оцинкованная	8,0	Нет	0,028
Ст. 3	8,0–8,4	Не определено	0,046
Ст. 3	6,0	Есть	0,061

При этом через 22 сут испытаний железобактерии не обнаружены в коррозионной среде. Это может быть обусловлено тем, что при коррозии оцинкованной стали в раствор переходят ионы Zn^{2+} , не способные окисляться, и железобактерии лишаются источника энергии.

Эффективным методом борьбы с коррозией является воздействие на агрессивную среду ингибиторов коррозии. Некоторые из широко применяемых ингибиторов электрохимической коррозии обладают также биоцидным действием в отношении микроорганизмов коррозионной среды. Таким комплексным действием обладает, например, тетраборат натрия $Na_2B_4O_7$. Тетраборат натрия влияет на ферменты микроорганизмов, нарушая их метаболизм, что приводит к гибели бактерий. Кроме того, вследствие гидролиза в растворах $Na_2B_4O_7$ повышается величина pH, что также влияет на физиологическую активность микроорганизмов [7].

Исследовано влияние концентрации тетрабората натрия на коррозию стали под воздействием железобактерий. В качестве коррозионной среды использовали дистиллированную воду, а также воду реки Камы с жесткостью 3 ммоль экв./л. Концентрацию $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ варьировали от 0,001 до 2 мас. %. В конце эксперимента также производили проверку на наличие железобактерий в коррозионной среде. При всех концентрациях наблюдалось подавление жизнедеятельности железобактерий через 21 сут, что доказывает биоцидные свойства $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ по отношению к микроорганизмам, в данном случае железобактериям.

Исследование влияния ингибитора показали, что скорость коррозии стали в дистиллированной воде и речной воде реки Камы уменьшается в растворе с концентрацией $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,1–1,0 мас. %. Степень защиты достигает 98,8 %. Коэффициент торможения увеличивается в растворе $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с концентрацией 1–2 мас. % и находится в пределах 80–200 (рис. 2).

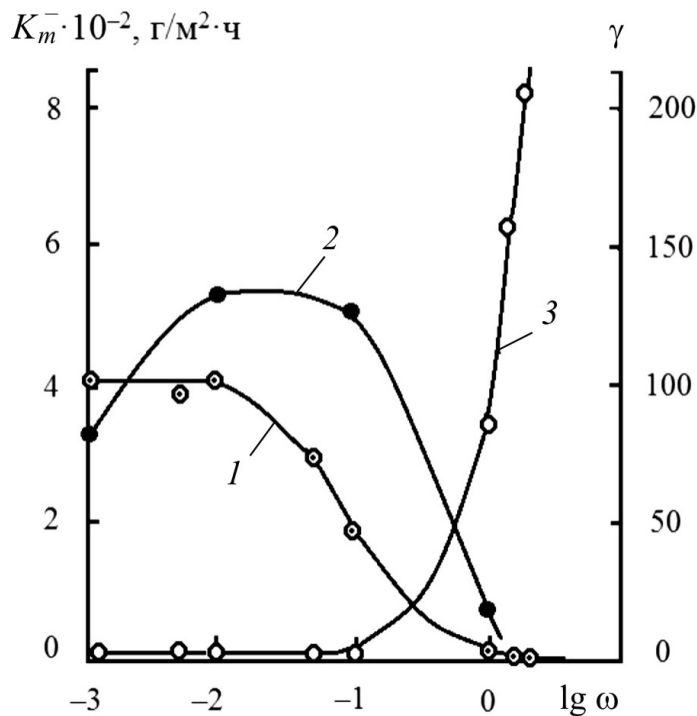


Рис. 2. Влияние концентрации $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ на скорость коррозии (1, 2) и коэффициент торможения (3):
1, 3 – дистиллированная вода; 2 – речная вода;
 ω – массовая доля, %

Ингибиторное действие тетрабората натрия обусловлено образованием на поверхности металла малорастворимых соединений, изменяющих потенциал анодных участков, что переводит металл в пассив-

ное состояние. В растворах ингибиторов неокислительного типа, имеющих вследствие гидролиза щелочную среду, например Na_3PO_4 , на поверхности стали образуется преимущественно $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [8]. При этом в растворе необходимо присутствие кислорода для осуществления катодного процесса. Гидролиз $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ также происходит с увеличением значений pH, и растворы тетрабората натрия обладают высокой буферной емкостью. Так, в исследованных коррозионных средах в присутствии $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с концентрацией 0,1–1,5 мас. % значения pH изменялись в пределах 7,8–9,5, что способствует пассивации поверхности стали (рис. 3).

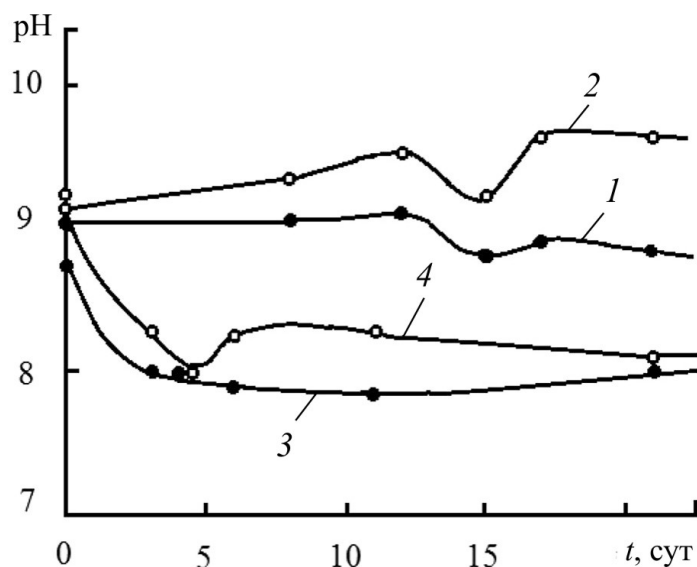


Рис. 3. Изменение pH при коррозии стали под воздействием железобактерий в дистиллированной (1, 2) и речной (3, 4) воде в присутствии ингибитора: концентрация $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (мас. %):
1, 3 – 0,1; 2 – 1, 5; 4 – 1,0

Проведенные исследования показали, что скорость коррозии стали увеличивается в умягченной воде, содержащей железобактерии. Применение цинковых покрытий и ингибитора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ позволяет уменьшить скорость коррозии металла и устранить воздействие железобактерий на коррозионный процесс.

Список литературы

1. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Нефтеперерабатывающая промышленность: справ. / под ред. Ю.И. Арчакова, А.М.Сухотина. – Л.: Химия, 1990. – 400 с.

2. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Коррозия под действием теплоносителей, хладагентов и рабочих тел: справ. / под ред. А.М. Сухотина, В.М. Беремблиг. – Л.: Химия, 1988. – 360 с.

3. ГОСТ 9.102–91. Воздействие биологических факторов на технические объекты. Термины и определения. – М.: Изд-во стандартов. – 1991. – 7 с.

4. ГОСТ 9.912–89. Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии. – М.: Изд-во стандартов. – 1989. – 17 с.

5. ГОСТ 9.907–83. Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний. – М.: Изд-во стандартов. – 1984. – 8 с.

6. Аскользин А.П., Жуков А.П. Кислородная коррозия оборудования химических производств. – М.: Химия, 1985. – 240 с.

7. Жданова Г.В., Ковальчук Ю.Л. Биологическая коррозия конструкционных материалов предприятий атомной энергетики // Коррозия: материалы, защита. – 2009. – № 3. – С. 36–40.

8. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1977. – 352 с.

Получено 20.06.2012