

УДК 620.193.01

*Козловська Т. Ф., к.х.н., доцент**Сиволожська В. М., викладач вищої категорії**Давітая О. В., викладач вищої категорії**Кременчуцький льотний коледж Харківського національного університету
внутрішніх справ, м. Кременчук, Україна*

ОСОБЛИВОСТІ ПЕРЕБІГУ ХІМІКО-БІОЛОГІЧНОЇ КОРОЗІЇ ПІД ДІЄЮ ПАЛЬНО-МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Проблеми корозії є на теперішній час актуальними, оскільки через цей процес втрачається значна кількість технічно і технологічно важливих матеріалів унаслідок їх поступового руйнування в часі. Але у літературі стосовно механізмів виникнення хімічної та біологічної корозії немає чіткого пояснення [1; 2, с. 16–24; 3, с. 112–113]. При цьому експериментально з'ясувати такі моменти дуже складно.

У зв'язку з цим метою роботи є встановлення механізмів хімічної та біологічної корозії як єдиного цілого, що дозволяє вести мову про хіміко-біологічну корозію матеріалів під дією пально-мастильних матеріалів (ПММ). Це є особливо важливим для авіаційної галузі.

У попередніх дослідженнях [4] було з'ясовано, що присутні у ПММ бактерії піддають ферментативному гідролізу та аеробно-анаеробному бродінню практично всі види органічних речовин з утворенням нижчих карбонових кислот, спиртів, альдегідів, кетонів, CO_2 і H_2 . Оскільки неможливо повністю очистити ПММ від сульфурвмісних сполук, то сульфатовідновлення також впливає на якість ПММ при довготривалому зберіганні.

При цьому особливу увагу слід звернути на дифузію газів із донних шарів ПММ на поверхню та створення нейтральних або слабководновних умов для розвитку тіонових і метаноокиснювальних бактерій [4].

Однак, не можна не враховувати процеси адсорбції на поверхнях ємностей, де зберігаються ПММ, тобто поетапно відбувається такий шлях процесів: ферментативний гідроліз → аеробно-анаеробне бродіння → поверхнево-глибинна дифузія → адсорбція → хіміко-біологічна корозія. Отже, з цього ланцюга як об'єкт дослідження випадає процес поверхнево-глибинної адсорбції як вирішального чинника процесів корозії при зберіганні ПММ.

Процеси адсорбції на металевих поверхнях залежить від величини неоднакової енергії їх кристалографічних граней, а це відображається на електрохімічній поведінці матеріалів. За наявності в ПММ органічних речовин різних класів адсорбтивний шар, що утворюється на поверхні металу, змінює свою реакційну здатність залежно від умов зберігання ПММ, відповідно, впливає на кінетику окислення металу.

Адсорбцію на поверхні металу в умовах зберігання ПММ можна розглядати як сукупність нескінченно малих ділянок з різною теплою адсорбції. Одночасно відбувається процес десорбції, що є рівноважним до процесу адсорбції. У такому випадку можна знайти взаємозв'язок між концентрацією речовин, що викликають

корозію, у ППМ і часткою поверхні, що буде піддаватись корозії:

$$\chi = \frac{k_1 C}{k_2 + k_1 C} = \frac{\frac{k_1}{k_2} C}{1 + \frac{k_1}{k_2} C} = \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}, \quad (1)$$

де k_1 і k_2 – константи швидкості процесів адсорбції та десорбції речовин на поверхні металу; K – константа рівноваги процесу (коефіцієнт адсорбції).

В умовах зберігання ПММ можна визначити, скільки буде адсорбуватись органічних речовин на поверхні металу:

$$m = \frac{\chi \cdot K \cdot C^2}{1 + K \cdot C}. \quad (2)$$

За рівнянням Ареніуса можна знайти константу рівноваги процесу «адсорбція-десорбція» з урахуванням ентропії утворення поверхневого шару адсорбата, що складається з молекул органічних речовин – складових ПММ:

$$K = e^{\frac{-\Delta H}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}}, \quad (3)$$

де ΔH – тепловміст процесу адсорбції, кДж/моль; ΔS – ентропія процесу, яка залежить від інтенсивності взаємодії органічних молекул з атомами металу, що піддається корозії, Дж/(моль·К); T – температура ПММ, що зберігається в місткостях, К.

Окремо слід відзначити, що в умовах аеробно-анаеробного перетворення складових ПММ можливо виникнення гідроіон-радикалів унаслідок утворення активних перехідних комплексів «електрон–органічна речовина», тобто електрони металеві кристалічної решітки формують поверхневі комплекси із залишками органічних речовин різних класів сполук. Зазначені комплекси і формують поверхневі моно- і полі шари на металевій поверхні. Ці шари зменшують величини електродних потенціалів металів і сприяють активізації металів у реакціях хіміко-біологічної корозії.

Якщо концентрація активних органічних атомів і молекул моно- і полішарів перевищує 10^{-7} , то адсорбція-десорбція відбувається практично миттєво, а якщо ця концентрація менша за 10^{-18} – взаємоперетворення за даних умов практично не відбувається (інтервал концентрацій 10^{-18} – 10^{-7} є стандартним для умов формування гідроіон-радикалів). При підвищенні температури середовища за рахунок збільшення енергії системи суттєво зростає число активних часток, і цим пояснюється значне підвищення швидкості реакції корозії металів при зберіганні ПММ. Підвищення температури зберігання ПММ і зовнішнього середовища впливають, таким чином, на якість пального.

На підставі викладеного, можна зробити висновок, що за існуючих умов зберігання ПММ можуть утворюватись власне гідроіон-радикали, тому у ході досліджень були розраховані енергії активації можливого утворення гідроіон-радикалів із застосуванням відповідних значень енергії активації та іонізації (табл. 1).

Аналіз результатів свідчить, що розрахункові та табличні дані відрізняються на $\pm(6-18)$ %, що знаходиться в межах допустимої похибки при такого типу розрахунках.

Таблиця 1 – Визначення енергії утворення гідроіон-радикалів

Схема перетворення	Енергія активації можливого утворення гідроіон-радикалів		Енергія іонізації	
	еВ	кДж/моль	еВ	кДж/моль
$H_2^+ \rightarrow H^+ + H^{\cdot}$	2,05	195,6	2,68	255,7
$H_2O_2 \rightarrow 2OH^{\cdot}$	1,98	188,9	2,22	214,0
$H_2S \rightarrow HS^{\cdot} + H^+$	4,05	386,9	3,99	385,0
$NH_2^{\cdot} \rightarrow NH^+ + H^{\cdot}$	4,02	383,6	4,36	421,0
$O_2 \rightarrow 2O^{\cdot}$	4,96	473,3	5,17	498,4
$O_2^+ \rightarrow O^+ + O^{\cdot}$	5,76	549,6	6,67	643,3
$O_2^{\cdot} \rightarrow O^+ + O^{\cdot}$	4,32	432,0	4,11	397,0
$SO_2 \rightarrow SO^{\cdot} + O^{\cdot}$	4,99	476,1	5,71	550,6
$^{\cdot}CH \rightarrow C + H^{\cdot}$	3,64	347,3	3,51	339,0
$CH_2O \rightarrow CHO^{\cdot} + H^{\cdot}$	3,55	338,7	3,77	364,0
$CHO^{\cdot} \rightarrow CO + H^{\cdot}$	0,65	62,2	0,80	77,4
$CH_4 \rightarrow ^{\cdot}CH_3 + H^{\cdot}$	4,32	432,0	4,51	435,0
$(COOH)_2 \rightarrow 2COOH^{\cdot}$	1,79	170,8	1,85	178,0
$^{\cdot}COOH \rightarrow CO + ^{\cdot}OH$	1,05	100,2	0,99	96,0
$^{\cdot}COOH \rightarrow COO^{\cdot} + H^{\cdot}$	2,05	197,3	1,62	155,9

Це дозволяє зробити висновок, що енергія активації утворення гідроіон-радикалів може бути критерієм оцінки імовірності їх виникнення, а відповідно – критерієм небезпеки формування процесів корозії металів при зберіганні ПММ.

Отже, на підставі всього вищевикладеного, з'являється можливість встановлення взаємозв'язків між швидкостями утворення гідроіон-радикалів, процесами адсорбції-десорбції і константою рівноваги процесу хіміко-біологічної корозії металів за наявності у ПММ органічних речовин різних класів, що вимагає подальших досліджень, створення нових математичних моделей і перевірки їх на адекватність.

Список літератури

1. Грінко В. В. Мікробіологічна стабільність палив для повітряно-реактивних двигунів та її вплив на роботу паливної системи. *Наука і молодь. Прикладна серія*. 2012. № 11–12. С. 141–143.
2. Маховський В. О. Захист обладнання від корозії. Кам'янське: ДДТУ, 2018. 44 с.
3. Моторні палива: властивості та якість : підручник / Сергій Бойченко, Андрій Пушак, Петро Топільницький, Казимир Лейда; за заг. ред. проф. С. Бойченка. Київ : «Центр учбової літератури», 2017. 324 с.
4. Козловська Т. Ф., Сиволожська В. М., Давітая О. В. Біологічна корозія як чинник формування ризику небезпеки зберігання пально-мастильних матеріалів. *Наука, техніка і технології: глобальні та сучасні тенденції* : матеріали Міжнар. наук.-практ. конференції, 27–28 грудня 2019 р. Прага, Чеська Республіка, 2019. С. 121–126.