

УДК 628.168.3

ПРИМЕНЕНИЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ В ОБОРОТНЫХ СИСТЕМАХ ОХЛАЖДЕНИЯ

НЕЧИТАЙЛО Н.П.¹, *к.т.н., доц.*
КОСЮК Е.Н.², *аспирант*

¹ кафедра водоснабжения, водоотведения и гидравлики, Государственное высшее учебное заведение «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», ул. Чернышевского, 24-а, 49600, Днепропетровск, Украина, тел. +38 (0562) 47-02-79е-mail n_pr@mail.ru

² кафедра водоснабжения, водоотведения и гидравлики, Государственное высшее учебное заведение «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», ул. Чернышевского, 24-а, 49600, Днепропетровск, Украина, тел. +38 (0562) 47-02-79е-mail evgeniykosuk1992@gmail.com

Аннотация.*Цель.* Получение закономерностей изменения глубинного показателя коррозии и степени защиты от концентрации вводимых композиций реагентов на основе фосфоновых кислот. *Методика.* Скорость коррозии определяли гравиметрическим методом, согласно ГОСТ 9.502-82 при естественной аэрации, температуре 20° С, скорости движения жидкости 1,2 м/с на образцах из стали С1010 в виде пластин размерами 10х20х1 мм. *Результаты.* Использование смеси фосфоновых кислот эффективней, чем отдельных ее компонентов. В смеси ФБТБ с ОЭДФ или НТФ наблюдается существенное повышение защищаемой способности реагента. Это может быть объяснено явлением синергизма. *Научная новизна.* На основании проведенных исследований разработаны составы экологически безопасных композиций ингибиторов коррозии. *Практическая значимость.* Подобраны оптимальные составы и концентрации ингибиторов коррозии на основе фосфоновых кислот.

Ключевые слова: коррозия, соли, оборотные системы водоснабжения, фосфоновые кислоты.

ЗАСТОСУВАННЯ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ НА ОСНОВІ ФОСФОНОВИХ КИСЛОТ В ЗВОРОТНИХ СИСТЕМАХ ОХОЛОДЖЕННЯ

НЕЧИТАЙЛО М.П.¹, *к.т.н., доц.*
КОСЮКЄ.М.², *аспірант*

¹ кафедра водопостачання, водовідведення та гідраліки, Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», вул. Чернишевського, 24-а, 49600, Дніпропетровськ, Україна, тел. +38 (0562) 47-02-79е-mail n_pr@mail.ru

² кафедра водопостачання, водовідведення та гідраліки, Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», вул. Чернишевського, 24-а, 49600, Дніпропетровськ, Україна, тел. +38 (0562) 47-02-79е-mail evgeniykosuk1992@gmail.com

Анотація.*Мета.* Отримання закономірностей зміни глибинного показника корозії і ступеня захисту від концентрації композицій реагентів на основі фосфонових кислот. *Методика.* Швидкість корозії визначали гравіметричним методом, згідно ГОСТ 9.502-82 при природній аерації, 20° С температурі, швидкості руху рідини 1,2 м / с на зразках зі сталі С1010 у вигляді пластин розмірами 10х20х1 мм. *Результати.* Використання суміші фосфонових кислот ефективніше, ніж окремих її компонентів. В суміші ФБТБ з ОЕДФ або НТФ спостерігається істотне підвищення захисної здатності реагенту. Це може бути пояснено явищем синергізму. *Наукова новизна.* На підставі проведених досліджень розроблено склади екологічнобезпечних композицій інгібіторів корозії. *Практична значимість.* Підібрані оптимальні склади і концентрації інгібіторів корозії на основі фосфонових кислот.

Ключові слова: корозія, соли, оборотні системи водопостачання, фосфонові кислоти.

APPLICATION OF CORROSION INHIBITORS FOR PHOSPHONIC ACID BASED CAPITAL COOLING SYSTEM

NECHITAYLO N.P.¹ Ph. D., Assos.prof.,
KOSYUK E.N.

¹Department of water-supply, water- diversion and hydraulics, State higher educational establishment the "Pridneprovskaya state academy of building and architecture", street of Chernyshevskogo, 24-a, 49600, Dnepropetrovsk, Ukraine, tel. +38 (0562) 47-02-79 e-mail n_np@mail.ru

²Department of water-supply, water- diversion and hydraulics, State higher educational establishment the "Pridneprovskaya state academy of building and architecture", street of Chernyshevskogo, 24-a, 49600, Dnepropetrovsk, Ukraine, tel. тел.+38 (0562) 47-02-79e-mail evgeniykosuk1992@gmail.com

Annotation.*Purpose.* Receiving of regularities for changing of depth indicator of corrosion degree and protection level from concentrations of reagent compositions administered based on phosphonic acids. *Methods.* The corrosion rate was determined by gravimetric method, in accordance with GOST 9.502-82 with natural aeration, temperature was 20° C, speed of the fluid of 1.2 m / s on specimens of steel S1010 in form of plates dimensions 10x20x1 mm. *Results.* Using a mixture of phosphonic acids more efficiently than its individual components. The mixture PBTC with HEDP or NTF there is a significant increase of the protection ability of the reagent. This can be explained by the phenomenon of synergism. *Scientific novelty.* Based on conducted researches was developed some compositions of environmentally safe of compositions of corrosion inhibitor. *Practical significance.* Were selected optimal compositions and concentrations of corrosion inhibitors based on phosphonicacids.

Keywords: corrosion, salts, circulating water system, phosphonic acids.

Введение

Создание энергоэффективных технологий, которые смогли бы обеспечить максимальную экономию топливных и энергетических ресурсов, на сегодняшний день, являются актуальным. При эксплуатации систем, предусматривающих многократное использование ограниченных объемов воды и использование сточных вод в контурах охлаждения, возникают проблемы, связанные с отложения малорастворимых соединений на поверхности оборудования и повреждение его вследствие протекания коррозионных процессов [1].

Прослеживается прямая связь между коррозионными процессами и отложениями на поверхности теплообмена. Это позволяет сделать вывод о необходимости комплексного решения проблем. В том случаи, когда продувки не обеспечивают поддержание оптимального водно-химического баланса (сухой остаток 750-1450 мг/л, хлориды не более 200 мг/л, сульфаты не более 200 мг/л, водородный показатель 8,5-9,5 [2]) необходимо применять соответствующую химическую обработку воды.

Долгое время в качестве ингибиторов коррозии применяли соединения на основе фосфатов. Автор [3] первым обнаружил, что полифосфат предотвращает осаждение карбонатов кальция и тормозит кинетику коррозионных процессов. Однако рост концентраций фосфатов нарушает биологическое равновесие. Так, один грамм триполифосфата натрия стимулирует образование 5-10 килограммов водорослей [4]. Более 50 лет для ингибирования теплотехнического оборудования от коррозионных образований применялись комплексоны класса полиаминополикарбонатов кислот [5]. Аналогами ингибиторов коррозии и накипеобразования на основе фосфатов являются комплексоны.

Все большее применение в последнее время приобретают комплексоны, содержащие фосфоновую группу. Фосфонаты лишены основных недостатков фосфатов: низкой эффективности и высокой биоусвояемости [4]. Так, оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ) и аминотриметиленфосфоновая

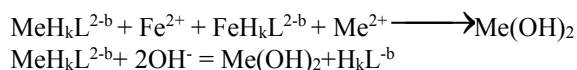
кислота (АТМФ, НТФ) активно применяются для предотвращения и удаления накипи в теплообменных и охлаждающих системах.

Удаление накипи и продуктов коррозии объясняется созданием в порах адсорбционных слоев фосфонатов. Под влиянием колебаний давления и градиентов температур, возникающих при эксплуатации систем, происходит разрушение кристаллических отложений и коррозионных повреждений, и, как следствие, превращение их в суспензию, которая легко удаляется из системы [13].

По результатам многочисленных испытаний растворов ОЭДФ были найдены условия, обеспечивающие максимально эффективные показатели по удалению накипи: исходная концентрация 30-40 мг/л, температура раствора 60-70 С. [11]. Концентрация ОЭДФ не должна снижаться ниже 25-30 мг/л, это может привести к образованию осадка и замедлить процесс удаления накипи [7].

Особенностью ОЭДФ и АТМФ является то, что они обладают эффектом субстехиометрии [8]. Среди недостатков ОЭДФ и АТМФ следует отметить их нестабильность в гипохлоридных средах.

В отличие от классических фосфоновых и аминокарбонатовых комплексонов 2-фосфобутан-1,2,4 – трикарбонная кислота (ФБТК) обладает устойчивостью в гипохлоридных средах [9], а также образует комплексы с меньшими константами устойчивости. Однако передозировка ФБТК может привести к повышению скорости коррозии [10]. Механизм действия фосфоновых кислот достаточно сложен. Он связан не только с адсорбцией, но и с поверхностными реакциями электрофильного замещения катионов-комплексобразователей, осаждением труднорастворимых гидроксидов [6].



Скорость коррозии K_k снижается пропорционально степени заполнения Θ поверхности адсорбированным ингибитором

$$K_k^u = K_k^o (\theta^n - \theta) \quad (1)$$

где K_n^o , K_n^u - скорость коррозии в среде без ингибитора и с ним, г / см² час.
 θ^n – заполнение поверхности, обеспечивающее полную защиту металла.

$$K = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (2)$$

где Δm – изменение массы металла, г; S – площадь исследуемого образца, см² ;
 t – продолжительность эксперимента, час.

Тогда эффективность действия ингибитора описывается соотношением

$$Z = \frac{K_n^o - K_n^u}{K_n^u} = \frac{\theta}{\theta^n} \quad (3)$$

Зависимость между θ и $C_{ин}$ описывается уравнением

$$\theta = KC_{ин} / (1 + RC_{ин}) \quad (4)$$

Цель

Данная работа посвящена изучению решения проблемы ингибирования коррозии в оборотных системах охлаждения. Автором были изучены смеси на основе фосфоновых кислот. Целью исследования было получение закономерностей изменения глубинного показателя коррозии и степени защиты от концентрации вводимых композиций реагентов.

Таблица №1

Исследуемые композиции реагентов / The test reagent compositions

Наименования реагента	Состав
Реагент №1	ОЭДФ – 10 %
	НТФ – 10%
Реагент №2	ФБТК – 10%
	ОЭДФ – 10%
Реагент №3	ФБТК – 10%
	НТФ – 10%

Методика эксперимента

Скорость коррозии определяли гравиметрическим методом, согласно [12] при естественной аэрации, температуре 20° С, скорости движения жидкости 1,2 м/с на образцах из стали С1010 в виде пластин размерами 10x20x1 мм. Продолжительность испытания – 10 суток. В качестве фоновых электролитов использовали воду, содержащую 1,4 г/л CaCl₂•2H₂O, 0,4 г/л MgCl₂•6H₂O, 0,6 г/л NaCl, 0,075 г/л FeSO₄•7H₂O. (рис. 1).



Рис.1. Исследуемые образцы / Specimen.

Качественные параметры фонового электролита представлены в таблице 2.

Таблица №2

Качественные параметры фонового электролита / Quality of background electrolyte

№	Показатель	Единицы измерения	Значение
1	Кальций	мг/л	168
2	Магний	мг/л	50
3	Жесткость общая	мг-экв/л	12,5
4	Железо	мг/л	1,84
5	Водородный показатель		8,85
6	Хлориды	мг/л	150
7	Сульфаты	мг/л	280
8	Общее солесодержание	мг/л	1680

Полученные значения скоростей коррозии использовали для расчета защитного эффекта.

$$Z = \frac{K_1 - K_2}{K_1} \cdot 100\% \quad (5)$$

Полученные кривые зависимости глубинного показателя коррозии и степени защиты от концентрации вводимых реагентов представлены на рисунках 2,3,4,5.

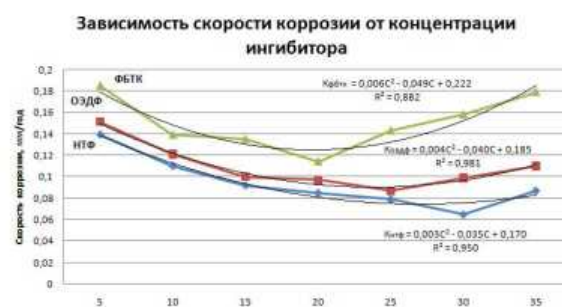


Рис.2. Результаты экспериментов. Зависимости скорости коррозии от концентрации 10% растворов ФБТК, ОЭДФ, НТФ. / The results of the experiments. Dependence of corrosion rate on the concentration of 10 %, PBTC solutions HEDDP , NTF

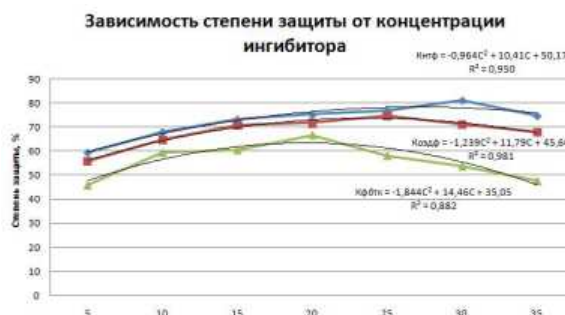


Рис.3. Результаты экспериментов. Зависимости степени защиты от концентрации 10% растворов ФБТК, ОЭДФ, НТФ. / The results of the experiments. Dependence of the degree of protection against a concentration of 10 % solutions PBTC , HEDDP , NTF .

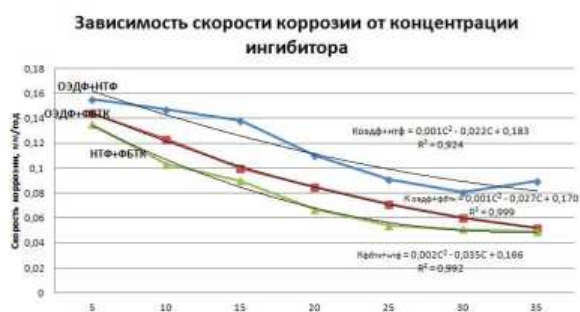


Рис.4. Результаты экспериментов. Зависимости скорости коррозии от концентрации реагентов 1,2,3 / The results of the experiments. Dependence of corrosion rate on the concentration of the reactants 1,2,3.

Экспериментальные результаты и их обобщение

Результаты эксперимента свидетельствуют о том, что использование смеси фосфоновых кислот эффективней, чем отдельных ее компонентов. Значительный интерес представляют композиции, в состав которых входит ФБТК. При использовании 10 % раствора ФБТК при концентрации 20 мг/л защитный эффект составил 67,5 %, а дальнейшее повышение концентрации вводимого реагента повлекло за собою стимуляцию коррозии. В смеси ФБТК с ОЭДФ или НТФ наблюдалось существенное повышение защищаемой способности реагента. Это может быть объяснено явлением синергизма. Общепринятая интерпретация синергизма, как взаимного усиления компонентов ингибитора, приводящего к превышению их аддитивного защитного эффекта, объясняется неравенством

$$\lg(\gamma_{1+2}) \geq \lg \gamma_1 + \lg \gamma_2, \quad (6)$$

где γ - коэффициент торможения коррозии.

$$\gamma = \frac{K_1}{K_2} \quad (7)$$

Взаимное защитное влияние фосфоновых кислот в смеси оценивали коэффициентом k

$$k = \frac{\lg(\gamma_{1+2})}{\lg \gamma_1 + \lg \gamma_2} \quad (8)$$

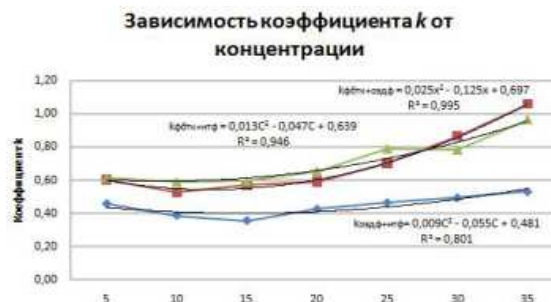


Рис.5. Зависимость коэффициента взаимного защитного влияния от концентрации реагентов 1,2,3. / The dependence of the relative protective effect of the concentration of the reactants 1,2,3.

Анализ полученных кривых зависимости коэффициента k от концентрации реагентов 1,2,3 свидетельствует о том, что повышение защитного аддитивного эффекта наблюдается только в смеси ФБТК и ОЭДФ. Это обусловлено возрастанием адсорбционных свойств ингибитора на защищаемой поверхности за счет наличия фосфоновой и карбоновой групп.

Выводы

1. Применение комплексонов является эффективным методом ингибирования коррозии в оборотных системах охлаждения. Фосфонаты лишены основных недостатков фосфатов: низкой эффективности и высокой биосуеваемости;
2. Сочетание ФБТК с ОЭДФ и НТФ позволяет значительно снизить коррозионное воздействие. Это объяснено явлением синергизма (взаимного усиления компонентов ингибитора, приводящего к превышению их аддитивного защитного эффекта);
3. Полученные смеси показали удовлетворительные результаты. Наиболее лучшие результаты по ингибированию коррозии продемонстрировали реагенты 2 и 3.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов - М.: Химия, 1988. - 544 с. Режим доступа - <http://chemteq.ru/library/inorganic/2022.html>
2. Водоподготовка: Справочник. /Под ред. д.т.н., действительного члена Академии промышленной экологии С.Е. Беликова. М.: Аква-Терм, 2007. - 240 с. Режим доступа - http://aquasorbent.ru/Articles/Pro_Info/vodopodgotovka_belikov_2007.pdf
3. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977, 350 с. Режим доступа - <http://www.twirpx.com/file/1470351/>
4. Андрусишина Т.А., Берегись фосфаты, «Вода и водоочистные технологии», №5 (55) от 10.2012. Режим доступа <http://voda.org.ua/articles>
5. Маклакова В.П., Б.И.Бихман Б.И., Кузнецова Л.Л. //Химические реактивы и особо чистые вещества: Тр. ИРЕА. М.,1983 Режим доступа - http://www.rosteplo.ru/Tech_stat/stat_shablon.php?id=539&p=2
6. Кузнецов Ю.И., Казанская Г.Ю., Ингибирование коррозии железа этилендиаминтетраметилфосфонатными комплексонатами, «Защита металлов», 1997, том 33, №3, с. 234-238. Режим доступа - <http://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-fosforsoderzhaschih-kompleksonov-i-kompleksonatov-v-kachestve-ingibitorov-korrozii-metallor>

7. Дятлова Н.М., Терехин С.Н., Маклакова В.П. и др.//Применение комплексонов для отмывки и ингибирования солеотложения в различных энерго- и теплосистемах. М.:НИИТЭХИМ, 1986, с.34-44. Режим доступа - <http://www.c-o-k.com.ua/content/view/2636/>
8. Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. 1984. Т. 29. В. 3. (Номер посвящен комплексонам и их применению.) Режим доступа - <http://window.edu.ru/catalog/pdf2txt/301/21301/4514>
9. Коробейникова Е.Ю., Автономова А.Ю., Меркулов Д.А., Гетеролигандное комплексобразование меди(II) с 2 – фосфобутан –1,2,4 –трикарбоновой кислотой и карбоновыми кислотами в водных растворах // Вестник удмуртского университета. - 2012. - Вып. 2. - С. 61-68 Режим доступа - <https://cyberleninka.ru/article/n/geteroligandnoe-kompleksoobrazovanie-medi-ii-c-2-fosfonobutan-1-2-4-trikarbonovoy-kislotoy-i-karbonovymi-kislotami-v-vodnyh-rastvorah>
10. Кузнецов Ю.И., Казанская Г.Ю., Цирульникова Н.В. Аминофосфатные ингибиторы коррозии стали, «Защита металлов», 2003, том 39, №2, с. 141 – 145. Режим доступа - <http://tekhnosfera.com/zaschita-ot-korrozii-nizkouglerodistoy-stali-v-plastovoy-vode-fosfonatnymi-ingibitorami>
11. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982.
12. ГОСТ 9.502-82 Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем. Методы коррозионных испытаний. Режим доступа - <http://vsegost.com/Catalog/13/13515.shtml>
13. Белоглазов С.М., Кондрашева Е.М., Чулахина Г.Н. Замещенные триазины как ингибиторы-биоциды при коррозии мартенситных сталей в водно-солевой среде с СРБ // Проблемы коррозии и защиты металлов: Материалы Всероссийской конференции. Тамбов, 1999.

REFERENCES

1. Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Popov K.I. Kompleksyony i kompleksonyaty metallov [Chelators and complexonates metals.] - M.: Himiya, 1988. - 544 s. Rezhim dostupu <http://chemteq.ru/library/inorganic/2022.htm>
2. Vodopodgotovka: Spravochnik. [Water : A Guide] /Pod red. d.t.n., deystvitelnogo chlena Akademii promyshlennoye kologii [full member of the Academy of Industrial Ecology] S.E. Belikova. M.: Akva-Term, 2007. – 240 s. Rezhim dostupu http://aquasorbent.ru/Articles/Pro_Info/vodopodgotovka_belikov_2007.pdf
3. Rozenfeld I.L. Ingibitory korrozii. [Corrosion inhibitors.] M.: Himiya, 1977, 350 s. Rezhim dostupu - <http://www.twirpx.com/file/1470351/>
4. Andrusishina T.A., Beregisfosfaty, «Voda i vodoochistnyye tehnologii» [Beware of phosphates, "Water and water treatment technology], #5 (55) ot 10.2012. Rezhim dostupu <http://voda.org.ua/articles>
5. Maklakova V.P., B.I.Bihman B.I., Kuznetsova L.L. //Himicheskie reaktivyi i osobo chistyie veschestva [Chemical reagents and high-clean substances] Tr. IREA. M., 1983 Rezhim dostupu - http://www.rosteplo.ru/Tech_stat/stat_shablon.php?id=539&p=2
6. Kuznetsov Yu.I., Kazanskaya G.Yu., Ingibirovanie korrozii zheleza etilendiamintetrametilenfosfonatnymi kompleksonatyami, [Inhibition of corrosion of iron etilendiamintetrametilenfosfonatnymi kompleksonatyami] «Zaschitametallov», 1997, tom 33, #3, s. 234-238. Rezhim dostupu - <http://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-fosforsoderzhaschih-kompleksov-i-kompleksovatov-v-kachestve-ingibitorov-korrozii-metallov>
7. Dyatlova N.M., Terехin S.N., Maklakova V.P. i dr.//Primenenie kompleksonov dlya otmyivki i ingibirovaniya soleotlozheniya v razlichnyih energo- i teplosistemah. [The use of complexing agents for cleaning and scaling inhibition in a variety of energy and heating systems] M.:NIITEHIM, 1986, s.34-44. Rezhim dostupu - <http://www.c-o-k.com.ua/content/view/2636/>
8. Zhurnal VHO im. D.I. Mendeleeva. 1984. Т. 29. В. 3. (Nomer posvyaschen kompleksonom i ih primeneniyu.) [The issue is dedicated kompleksonom and their use] Rezhim dostupu - <http://window.edu.ru/catalog/pdf2txt/301/21301/4514>
9. Korobeynikova E.Yu., Avtomomova A.Yu., Merkulov D.A., Geteroligandnoe kompleksobrazovanie medi(II) с 2 –fosfonobutan – 1,2,4 –трикарбоновой кислотой и карбоновыми кислотами в водных растворах // Vestnik udmurtskog ouniversiteta. [Geteroligandnoe kompleksobrazovanie copper (II) с 2 -fosfonobutan 1,2,4 -trikarbonovoy acid and carboxylic acids in aqueous solutions // Bulletin of Udmurt University] - 2012. - Vyip. 2. - S. 61-68 Rezhim dostupu - <https://cyberleninka.ru/article/n/geteroligandnoe-kompleksoobrazovanie-medi-ii-c-2-fosfonobutan-1-2-4-trikarbonovoy-kislotoy-i-karbonovymi-kislotami-v-vodnyh-rastvorah>
10. Kuznetsov Yu.I., Kazanskaya G.Yu., Tsiруlnikova N.V. Aminofosfatnyie ingibitory korrozii stali [Aminophosphate steel corrosion inhibitors , " Protection of Metals], «Zaschita metallov», 2003, tom 39, #2, s. 141 – 145. Rezhim dostupu - <http://tekhnosfera.com/zaschita-ot-korrozii-nizkouglerodistoy-stali-v-plastovoy-vode-fosfonatnymi-ingibitorami>
11. Vasilev V.P. Termodinamicheskie svoystva rastvorov elektrolitov. [The thermodynamic properties of electrolyte solutions.] M.: Vysshayashkola, 1982.
12. GOST 9.502-82 Edinaya sistema zaschityi ot korrozii i stareniya. Ingibitory i korrozii metallov dlyavodnyh sistem. Metody korrozionnyih ispytaniy. [Unified system of corrosion and aging . Inhibitors of corrosion of metals for water systems. Methods for corrosion testing] Rezhim dostupu - <http://vsegost.com/Catalog/13/13515.shtml>
13. Beloglazov S.M., Kondrasheva E.M., Chupahina G.N. Zameschennyye triaziny kak ingibitoryi-biotsidy pri korroziimartensitnyihstaley v vodno-solevoy srede s SRB [Substituted triazines once biocides corrosion inhibitors when martensitic steels in the water-salt medium with CRP // corrosion problems and the protection of metals : Proceedings of the conference. Tambov 1999.]// Problemykorrozii i zaschityimetallov: MaterialyVserossiyskoykonferentsii. Tambov, 1999.

Статья рекомендована к публикации в журнале «Вестник Удмуртского университета», В.И. Большаковым и в журнале «Технология машиностроения», Д.В. Лаухиным (Украина)