УДК 628.168.3

Н.П. НЕЧИТАЙЛО, кандидат технических наук
Е.Н. КОСЮК
Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры

ПРИМЕНЕНИЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ФОСФОНОВЫХ И СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИАКРИЛЫХ КИСЛОТ В ОБОРОТНЫХ СИСТЕМАХ ОХЛАЖДЕНИЯ

У статті вивчено вплив комплексонів на інгібування корозійних утворень. Розроблено суміші на основі поліакриловой кислоти (ПАК), амінотріметіленфосфонової кислоти (АТМФ) та 2-фосфонобутан-1,2,4 – три карбонової кислоти (ФБТК).

Ключові слова: корозія, солі, зворотні системи водопостачання.

В статье изучено влияние комплексонов на ингибирование коррозионных образований. Разработаны смеси на основе полиакриловой кислоты (ПАК), аминотриметиленфосфоновой кислоты (АТМФ) и 2-фосфонобутан-1,2,4 – трикарбоновая кислота (ФБТК).

Ключевые слова: коррозия, соли, оборотные системы водоснабжения.

There have been studied an effect of complexones at the corrosion formations in the article. Mixtures have been developped on polyacrylic acid (PAA), aminotrismethylenephosphonic acid (ATMP), 2-Phosphonobutane-1,2,4-Tricarboxylic Acid (PBTC).

Key words: corrosion, salt, circulating water system.

Введение

При эксплуатации оборотных систем охлаждения происходит образование осадка карбонатов кальция и магния на поверхности оборудования и коррозия последнего, что приводит к ухудшению условий теплообмена, снижению производительности и авариям [1]. Одним из наиболее распространенных и эффективных способов защиты поверхности оборудования является использование ингибиторов коррозии и накипеобразования на основе комплексонов и комплексонатов, содержащие фосфоновую группировку [2]. Эти соединения способны не только предотвращать процессы солеотложения, но и тормозить скорость коррозии металлов. Однако нестабильность поведения подобных соединений в средах с высокой жесткостью [3] значительно сужают диапазон их использования.

Альтернативой подобным соединениям являются ингибиторы на основе полиакриловой, полиэпоксиянтарной, полиаспарагиновой и малеиновой кислот [4].

© Нечитайло М.П., Косюк Є.М., 2016

По мнению авторов [5] будущее в качестве реагентов для предотвращения солеотложения и процессов коррозии в водных системах охлаждения за полимерными структурами. Однако высокая стоимость перечисленных полимеров предполагает их совместное использование и с другими реагентами, в том числе, и органофосфонатами с целью повышения эффективности действия и снижения затрат на водоподготовку.

Автором были изучен ингибитор коррозии на основе 2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновой (ФБТК), аминотриметилен-фосфоновой (АТМФ, НТФ) и полиакриловой (ПАК) кислот (табл.1). Целью исследования было изучение морфологии защитного слоя после формирования защитной пленки и получение закономерностей изменения коэффициента торможения коррозии от концентрации вводимого реагента.

Таблица 1

Исследуемый ингибитор коррозии

Компонент	Содержание, %
ФБТК	22
АТМФ	5,5
ПАК	30

Экспериментальная часть

Морфология защитного слоя исследовали после формирования защитной пленки и ускоренных испытаний в течение 10 суток.

В качестве фоновых электролитов использовали МР-1 (табл.2).

Таблица 2

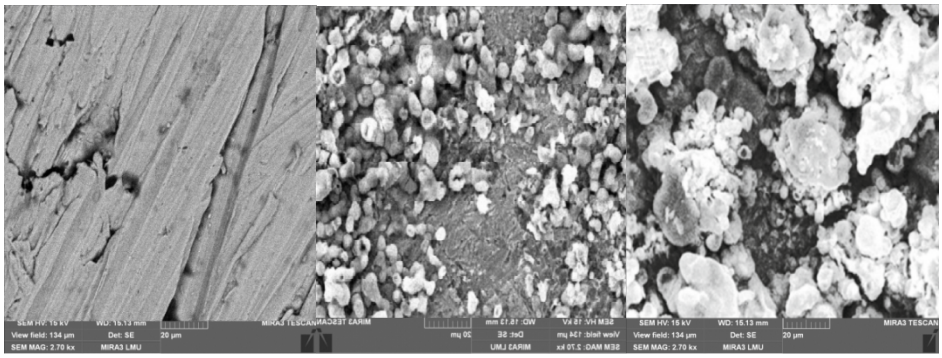
Состав фонового электролита МР-1

Компонент	Содержание, %
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	6,7
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	3,01
NaCl	31,58

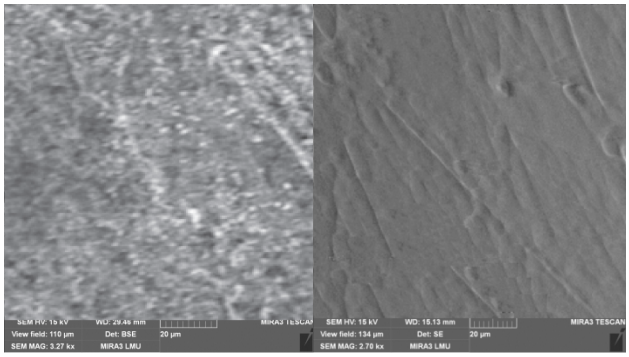
Поверхность после механической подготовки имеет следы от шлифования. Полученные данные (рис.1) показывают, что поверхность металла без обработки ингибитором, активно корродирует в условиях агрессивного электролита МР-1.

При увеличении времени коррозионных испытаний от начала экспозиции в электролите на поверхности наблюдается увеличение продуктов коррозии заполняющую всю поверхность.

Результаты оценки морфологии поверхности после испытаний в модельном растворе, содержащий исследуемую композицию, имеет наиболее сплошную структур, уже после 48 часов проведения испытания. При увеличении времени испытаний, вероятно, за счет частичной полимеризации основныхсоставляющих состава происходит и образования более плотного защитного слоя.



а б в



г д

Рис. 1. Поверхность исследуемого образца:
а) после механической подготовки; **б**) в модульном растворе МР-1, 48 часов; **в**) в модульном растворе МР-1, 10 суток; **г**) в модульном растворе МР-1 в присутствии ингибитора. Дозировка 20 г/м^3. Экспозиция – 48 часов; **д**) в модульном растворе МР-1 в присутствии ингибитора. Дозировка 20 г/м^3. Экспозиция – 10 суток

Результаты ИК-спектрального анализа (рис. 3) подтверждают, частичную полимеризацию защитной пленки в процессы коррозионных испытаний.

Для установления влияния защитных поверхностных пленок на катодные и анодные электродные процессы коррозии стали снимались потенциодинамични поляризационные кривые в трехэлектродной электрохимической ячейке в атмосфере воздуха с отделением анолита от католита (объем рабочего раствора 60 мл). В работе использовали стальной электрод цилиндрической формы, который был запрессован в тефлоновую обойму, а в качестве вспомогательного электрода – пластинку платины. Рабочей поверхностью электрода был дисковый торец площадью 0,385 см^2. Поляризационные кривые снимали в растворе МР-1, что моделировал агрессивную среду коррозии металлов. Рабочий электрод перед исследованиями механически полировали и обезжиривали ацетоном.

Поляризационные исследования проводили с использованием потенциостата ПИ-50-1.1 и программатора ПР-8. Потенциал стали определяли относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Приведенные в работе потенциалы электродов перечислены относительно нормального водородного электрода (рис.2).

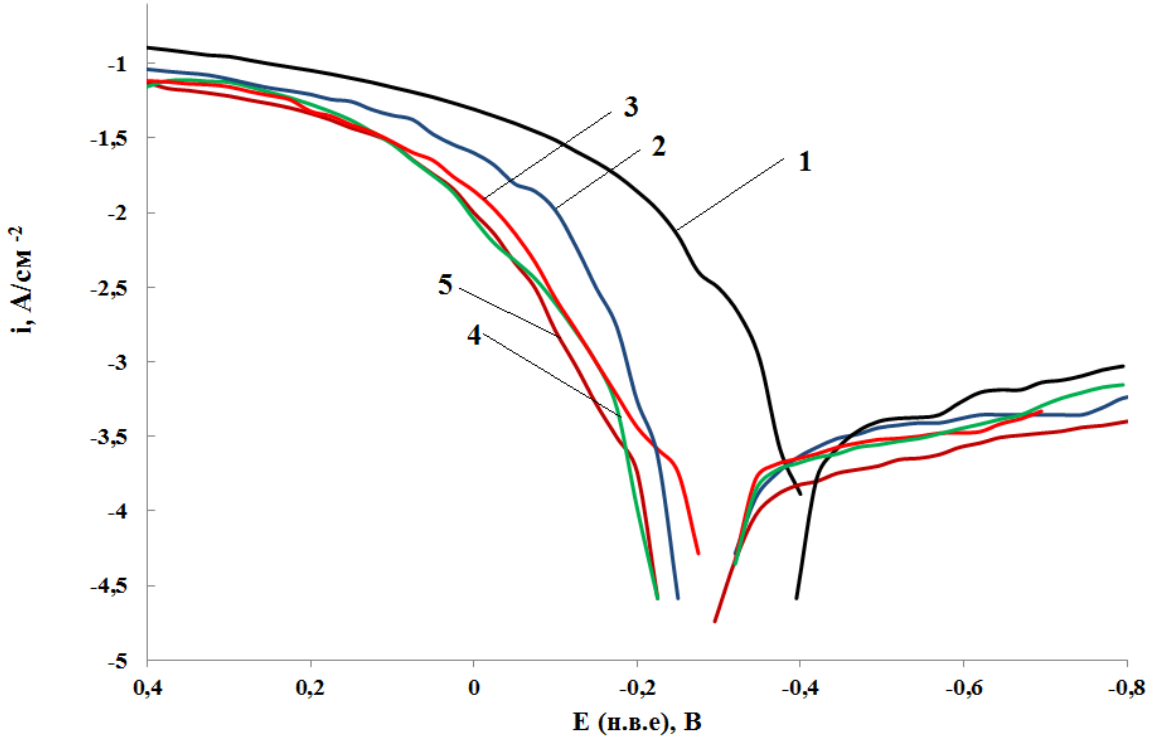


Рис. 2. Катодные і анодные поляризационные кривые на стали в МР-1 без (**1**) и при введении исследуемого ингибитора в концентрации **2**-**5** (10, 15, 20, 25 г/м^3)

В работе исследовали электрохимическое поведение стали в растворах с различной концентрацией. Стационарный потенциал стали в фоновом растворе составляет –0,46 В.

Анализ поляризационных кривых показал, что исследуемые ингибиторы являются ингибиторами коррозии смешанного типа, происходит торможение катодной и анодной реакции коррозионного процесса.

Величина анодной поляризации стали ингибирования металла в растворе ингибитора при концентрации от 10 до 20 при i = 0,181 · 10^{-4} А / см^2 составляет 0,06 В, величина катодной поляризации достигает –0,14 В. В то же время, величина анодного и катодной поляризации для образца, обработанного в водном растворе с концентрацией 25 и более 30 г/м^3 составляет 0,06 и 0,15 В и при увеличении концентрации не меняется. То есть можно сделать вывод, что достаточным концентрацией является диапазон от 20 до 25. При увеличении концентрации ингибитора в растворе скорость катодного процесса практически не меняется.

Таблица 3

Зависимость коэффициента торможения катодного и анодного процессов коррозии в зависимости от вводимой концентрации исследуемого ингибитора коррозии

Концентрация ингибитора, г/м^3	$\gamma_к$	$\gamma_а$
10	15,9	1,9
15	60,2	6,9
20	61,8	7,8
25	114	10,9

Проведенные исследования позволяют отметить, что катодный процесс контролируется стадией диффузии кислорода, а анодный – стадией ионизации металла, то есть кинетикой реакции. При увеличении концентрация ингибитора скорость анодного процесса меняется. Торможение происходит только на начальном этапе формирования пленок при начальной концентрации, в дальнейшем скорость анодного процесса практически остается постоянной.

Для катодного процесса уменьшения предельной плотности тока происходит пропорционально повышению концетрации. Сопоставление данных коррозионных исследований и данных изменения скорости катодных и анодных реакций позволяет сделать вывод, что торможение скорости коррозии стали при коррозии обусловлено торможением процесса проникновения кислорода воздуха к поверхности металла, то есть определяется проницательностью пленки.

Таким образом, результаты электрохимических исследований и полученных данных о морфологии защитных слоев, можно сделать вывод, что исследуемый ингибитор обеспечивает эффективную противокоррозионную защиту стали. Этот эффект обусловлен полимеризацией основных составляющих на поверхности металла.

Для установления механизма формирования защитной пленки с поверхностью стали Ст3 и причин формирования защитной пленки с более высокими защитными свойствами, были сняты ИК-спектр ингибитора (рис. 3) и ИК-спектры поглощения пленки, сформированной на поверхности стали после 12 суток выдержки в растворе ингибитора с концентрацией 20 г/м^3.

Полученные результаты свидетельствуют, что после 12 сут выдержки в растворе с ингибитором наблюдалась интенсивность колебания в области 1800…1580 см$^{-1}$, и появление интенсивных полос поглощения в области 1680…1640 см$^{-1}$, что соответствует двум группам соединений – димерным и тримерным аддуктам полимеризации.

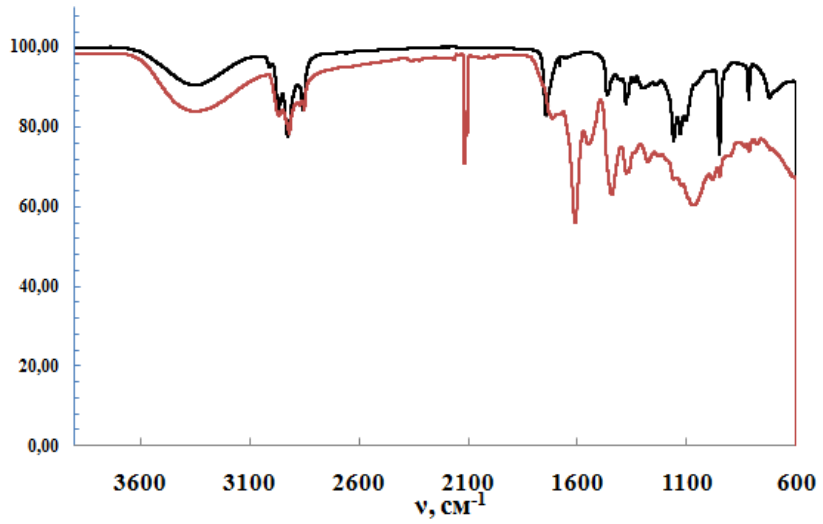


Рис. 3. ИК – спектры поглощения исследуемого ингибитора (**1**) и ИК-спектры поглощения пленки, сформированной на поверхности стали после 12 суток выдержки в растворе ингибитора с концентрацией 20 г/м^3 (**2**)

Выводы

Учитывая вышеупомянутое, можно предположить, что модификация защитных пленок при их формировании связана с химическим превращениям адсорбированных соединений вследствие взаимодействия как адсорбированных соединений между собой, так и участием в процессе формирования молекулярного кислорода, который способствует окислению химических соединений с последующей их поликонденсацией. Образование поликонденсированных веществ приводит к существенному повышению защитной способности пленок, на что указывает появление аддуктов полимеризации.

Список литературы

1. *В. Образцов, Є. Рубльова, Н. Аміруллоєва, Ю. Сіліна*, Поліелектроліти – інгібітори корозії та солевідкладення у нейтральних середовищах // Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів, Фізіко-хімічний інститут ім. Г.В. Карпенка, Львів, 2012.

2. *Кузнецов Ю.И.* Физико-химические аспекті ингибирования коррозии метал лов в водных растворах // Успехи химии, 2004. Т.73, №1. С. 79-93

3. *Потапов С. А.* Опыт защиты оборудования тепловых сетей от внутренней коррозии и накипеобразования / С.А. Потапов, А.Ю. Ежов, И. А. Мартынова // Коррозия, материалы, защиты. 2006. №12. С.28-31

4. *Тарасова С. А.* Предотвращение солеотложений, коррозии и биообрастаний в системах оборотного водоснабжения. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Екатеринбург, 2012.

5. *Lei Ling, Yang Wen-zhong, Yu Bin* // Shandong Hagong. 2007 V. 36 №4. P.:17-20 C.A. 2008. V. 148.127238

Надійшло до редакції 23.11.2016