

УДК 614. 841

Т. В. Магльована, к. х. н., доц.,  
Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля НУЦЗ України

## ІНГІБІТОРИ КОРОЗІЇ ПОЖЕЖНО-ТЕХНІЧНОГО ОБЛАДНАННЯ НА ОСНОВІ КОМПЛЕКСІВ МЕТАЛІВ ІЗ СОЛЯМИ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНУ

Показано, що перспективними компонентами інгібіторів корозії пожежно-технічного обладнання є катіонні поліелектроліти, які крім здатності до інгібування процесів корозії металів і солевідкладення володіють біоцидними властивостями. Дія інгібіторів пов'язується з їх електростатичною взаємодією з поверхнею металу або з утворенням донорно-акцепторних комплексів. При виборі інгібітору враховано, що полігексаметиленгуанідин є екологічно чистою речовиною.

**Ключові слова:** вода, інгібітор, корозія, полімери, полігексаметиленгуанідин фосфат, морська вода.

**Постановка проблеми.** Корозія пожежно-технічного обладнання є складним електрохімічним та фізико-хімічним процесом, що відбувається на поверхні металу і залежить від корозійних властивостей води, які не завжди можуть бути усунені, але зазвичай можуть контролюватися економічно доцільними способами.

Корозійна активність води залежить від таких факторів як температура, тиск, швидкість руху води, наявність у воді мулу, твердих часток, загальна твердість, рН розчину, концентрація розчинених газів, перш за все  $O_2$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2$ , концентрація хлоридів, карбонатів, сульфатів, особливо це стосується морської води, де вміст солей складає приблизно 3,7%. В найбільшій кількості приблизно 78%, в морській воді міститься  $NaCl$ . Інша частина це солі  $MgCl_2$ ,  $MgSO_4$ ,  $CaSO_4$ ,  $KCl$ ,  $CaCO_3$ ,  $MgBr_2$ , тому в морській воді реалізуються усі відомі типи корозії [1,2]. Контактна корозія – від неправильного підбору матеріалів. Часті випадки щільової корозії у зазорах, під прокладками, шайбами. Висока концентрація хлорид-іонів обумовлює пітингову та язвену корозію. При підвищенні температури в умовах пожежі може відбуватися корозійне розтріскування. Дія морської води призводить до зниження корозійно-механічної міцності, особливо при наявності  $H_2S$  [3].

Таким чином під час гасіння пожеж, особливо морською водою, пожежно-технічне обладнання піддається корозії та швидко виходить з ладу, що унеможлиблює його подальшу експлуатацію. Інгібітори корозії припиняють і зводять до мінімуму агресивність основи або продуктів розкладу по відношенню до гідросистем пожежно-технічного обладнання. Широко поширеними інгібіторами корозії є натрієві солі нафтових сульфокислот, ефіри нафтоених кислот або кислот, що отримані окисненням парафіну, а також солі різних кислот до складу яких входять токсичні метали [4-5]. Однак підвищення вимог екологічної безпеки обмежує застосування багатьох інгібіторів або їх сумішей. У той же час, розробка та впровадження спеціально синтезованих інгібіторів пов'язана з високою вартістю дрібносерійного випуску та складністю налагодження їх промислового виробництва. У зв'язку з цим актуальним є питання вивчення інгібіторів корозії, пожежно-технічного обладнання, що відрізняються не тільки простотою отримання та ефективністю інгібування в умовах періодичної конденсації вологи, але й екологічною безпекою.

**Аналіз останніх досягнень і публікацій.** Останніми роками при розробці інгібіторів корозії значна увага приділяється пошуку і застосуванню сировини, здатної при введенні в агресивне середовище утворювати комплекси з перехідними металами, які є в електроліті або на поверхні металу що захищається. Це обумовлено тим, що такі сполуки мають підвищену здатність до взаємодії з металевою поверхнею і активними частками корозійних середовищ, внаслідок чого при правильному підборі рецептури інгібітору може бути

забезпечена його висока адсорбційна активність і схильність до зниження або блокування тих функцій часток середовища, які викликають корозію металу.

Перспективними компонентами промислових інгібіторів корозії є катіонні поліелектроліти, які крім здатності до інгібування процесів корозії металів і солевідкладення володіють біоцидними властивостями. Найбільш поширеною сполукою цього типу є полігексаметиленгуанідин [6-9].

**Постановка задачі та її розв'язання.** Метою роботи було вивчення інгібуючих властивостей полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) з використанням зразків сталі Ст.3 в модельній воді з масовою часткою NaCl 1,8 %. Дослідження інгібуючих властивостей ПГМГ проводили гравіметрично та методом поляризаційного опору.

**Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми, котрим присвячується стаття.**

В силу полімерної природи, гуанідинові полімери не мають інгаляційної токсичності. Мають біоцидну дію по відношенню до багатьох мікроорганізмів та відносяться до IV класу токсичності (малонебезпечні речовини) [10]. Біоцидні властивості ПГМГ обумовлені гуанідиновими групами в ланках його полімерного ланцюга. Такі групи входять до складу багатьох природних сполук (незамінна амінокислота аргінін, нуклеїнові кислоти, білки) та синтетичних лікарських засобів [10].

Полімер добре зберігається в часі – не деструктує, його розчини не мають запаху та кольору, не агресивні по відношенню до матеріалів різної природи. Поліалкіленгуанідини є речовинами, що нормально біорозкладаються та, будучи катіонними поліелектролітами, ефективно сорбуються забруднювачами води, що мають найчастіше аніонну природу. Процеси біодеструкції суттєво прискорюються після переміщення у донний шар, про що свідчить зниження на 80 % вмісту гуанідинових сполук вже після першого переміщення через шар «активного мулу». Тобто, застосування ПГМГ в якості водної вогнегасної речовини не призведе до порушення екології та забруднення навколишнього середовища.

**Виклад основного матеріалу досліджень з повним обґрунтуванням отриманих наукових результатів.** Проблема боротьби з мікроорганізмами, які викликають біодеструкцію матеріалів та біообростання обладнання, яке працює в постійному контакті з водою, залишається актуальною. Для цієї мети запропонована досить велика кількість біоцидних препаратів, які є достатньо ефективними, але небезпечними для живих організмів, оскільки до їхнього складу входять токсичні сполуки міді, кадмію, олова, свинцю, миш'яку, хлору. Перспективними в цьому напрямку є біоцидні препарати високомолекулярні сполуки гуанідинового ряду - солі полігексаметиленгуанідину (ПГМГ). Солі ПГМГ використовуються для підвищення вогнегасної ефективності води при гасінні пожеж класу А,В [11-14], тому важливим було дослідити можливість їх використання в якості інгібіторів корозії пожежно-технічного обладнання, що постійно працює в контакті з водою.

Солі ПГМГ можуть утворювати малорозчинні фазові плівки комплексних сполук з катіонами металів, які піддаються корозії. Здатність полігексаметиленгуанідину утворювати малорозчинні комплексні сполуки з катіонами металів, зокрема з катіонами заліза [15-16], дає підстави для припущення про можливе застосування його як інгібітора корозії металів та можливості використання у пожежній охороні для захисту пожежно-технічного обладнання.

Водний розчин полігексаметиленгуанідин фосфату (ПГМГФ) з масовою часткою 10% готували розчиненням відповідної точної наважки в дистильованій воді. Для цього 30г сухого хлориду ПГМГ вносили в мірний стакан на 500 см<sup>3</sup>. Додавали 300 см<sup>3</sup> дистильованої води, залишали стояти протягом 24 години при температурі 25±5<sup>0</sup>С, після цього розчин готовий до використання.

Робочі розчини ПГМГ готували із робочого розчину розведенням модельною водою з масовою часткою NaCl 1,8 %.

Для проведення експериментів брали сталь 3, яка містить відносно невелику кількість домішок і тому є зразковим матеріалом для проведення корозійних вимірювань.

Визначення ефективності інгібуючої дії ПГМГ проводили методом поляризаційного опору на датчиках з двома циліндричними електродами загальною площею поверхні 12см<sup>2</sup>.

Поверхню електродів перед випробуваннями зачищали наждачним папером середньої зернистості SICP 180.

Корозійну здатність середовища визначали величиною швидкості корозії металу, що вимірюється в корозійно – індикаторній установці УК-2 методом поляризаційного опору. Прилад автоматично перераховує виміряне значення поляризаційного опору у величину швидкості корозії зі встановленим коефіцієнтом перерахунку, забезпечений цифровим індикатором відліку швидкості корозії (мм/рік) або поляризаційного опору (Ом).

Корозійні випробування проводили на протязі 3-28 годин при кімнатній температурі, без перемішування розчинів. Перевагою методу поляризаційного опору є можливість дослідження зміни миттєвих значень швидкості корозії в часі по зворотно пропорційній залежності  $I_p = K/R_p$ , враховуючи коефіцієнт перерахунку  $K=100$  Оммм/год.

Із літератури відомо [17, 18], що функціональні групи ПГМГ по різному взаємодіють з неорганічними йонами, утворюючи комплексні сполуки типу хелатів або полімерні солі, які можуть випадати в осад. Адсорбція ПГМГ на межі метал-розчин пов'язана з утворенням малорозчинних сполук на поверхні металу як за рахунок взаємодії ПГМГ з продуктами корозії (сталі  $-Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  і цинку  $Zn^{2+}$ ) так і за рахунок катіонів солей жорсткості ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ). Іншою причиною може бути утворення поверхневих комплексів з тими ж катіонами. Крім того, безпосередній вплив має адсорбція полімеру на поверхні і фактори, що впливають на адсорбцію.

Дослідження зміни поляризаційного опору сталі 3 у модельній воді показало, що часова залежність носить монотонно зростаючий характер рис.1.

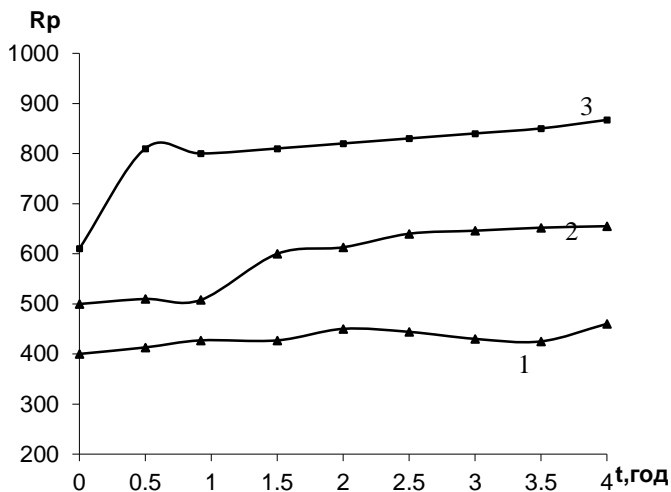


Рисунок 1 – Залежність поляризаційного опору для сталі 3 в досліджуваній воді з різною масовою часткою ПГМГФ (%) 1- 0, 2- 3, 3-6, масова частка NaCl - 1,8 %,  $J_0$  7,5 мг-екв/дм<sup>3</sup>

При цьому в перші години дослідження  $R_p$  росте швидше, далі значення  $R_p$  стабілізується, і швидкість корозії залишається практично постійною. Як видно із рис. 1 найбільш ефективною інгібіторною дією володіють розчини ПГМГФ з масовою часткою 6%, про що свідчить збільшення  $R_p$  майже в два рази в порівнянні з вихідною водою, коефіцієнт уповільнення корозії при цій концентрації полімеру складає  $\gamma=1,64$ .

Таблиця 1 – Швидкість корозії сталі 3

Середовище	Значення швидкості корозії за 4 години мм/год	Значення швидкості корозії за 28 години мм/год	Коефіцієнт уповільнення корозії, $\gamma$
Модельна вода $\omega(NaCl)$ - 1,8 %, $J_0$ 7,5 мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,153	0,156	-

Модельна вода ω(NaCl) - 1,8 %, Ж <sub>0</sub> 7,5 мг-екв/дм <sup>3</sup> + 3% ПГМГФ	0,14	0,142	1,1
Модельна вода ω(NaCl) - 1,8 %, Ж <sub>0</sub> 7,5 мг-екв/дм <sup>3</sup> + 6% ПГМГФ	0,1	0,095	1,64

Визначення середньої втрати маси з одиниці площі металевих пластин під час їх експонування у досліджуваному водному розчині проводили гравіметричним методом. Середню питому швидкість втрати маси пластини (кг/(м<sup>2</sup>·с)) розраховували за формулою:

$$v = \frac{\rho}{S \cdot t}$$

де  $\rho$  - втрата маси пластини, кг;  $S$  - площа поверхні контакту пластини з розчином вогнегасної речовини, м<sup>2</sup>;  $t$  - тривалість експозиції пластини в розчині вогнегасної речовини, с;  $t = 2592000$  с (30 діб)

Результати досліджень з визначення показника корозійної активності водної вогнегасної речовини ПГМГФ наведено в таблиці 2.

Таблиця 2 – Результати досліджень з визначення показника корозійної активності 6% розчину водної вогнегасної речовини ПГМГФ

Маса пластинки до випробувань $m_1$ , г	Маса пластинки після випробувань $m_2$ , г	Втрата маси пластини $(m_1 - m_2)$ , кг	Ширина пластини, мм	Довжина пластини, мм	Площа пластини $s$ , м <sup>2</sup>	Швидкість втрати маси кг/(м <sup>2</sup> ·с)
22,462	22,444	$1,8 \cdot 10^{-5}$	32,3	36,5	$117,895 \cdot 10^{-5}$	$5,890 \cdot 10^{-9}$
22,898	22,881	$1,7 \cdot 10^{-5}$	32,9	37,2	$122,388 \cdot 10^{-5}$	$5,359 \cdot 10^{-9}$
29,788	29,769	$1,9 \cdot 10^{-5}$	35,8	34,7	$124,226 \cdot 10^{-5}$	$5,901 \cdot 10^{-9}$
Середнє значення						$5,717 \cdot 10^{-9}$

За даними нормативної документації показник корозійної активності водної вогнегасної речовини не повинен перевищувати  $1 \cdot 10^{-8}$  кг/(м<sup>2</sup>·с) [18]. Таким чином водні розчини ПГМГФ можна використати як ефективні інгібітори пожежно-технічного обладнання.

Висновок: показано, що солі полігексаметиленгуагидинів є перспективними компонентами промислових інгібіторів корозії, які крім здатності до інгібування процесів корозії металів і солевідкладення володіють біоцидними властивостями. На прикладі ПГМГФ підтверджено доцільність підходу при виборі інгібіторів, згідно з яким органічні речовини, що вводяться як інгібітор, повинні утворювати з катіонами металів, які розчиняються, малорозчинні сполуки (у даному випадку металоорганічні сполуки, в інших — це можуть бути малорозчинні солі тощо).

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Образцов В. Б. Закономерности адсорбции и ингибирующего действия полиэлектролитов / Образцов В. Б., Балиоз А. В., Данилов Ф. И. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. - 2002. - Т. 2, № 3. - С. 669-674.
2. Ткаленко Д.А. Новые подходы к выбору ингибиторов коррозии /Д.А. Ткаленко, Ю.П. Вишневська, М.В. Бик, С.О. Кравченко// Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование. Экологически безопасные технологии: материалы научно-техн. конференции, 19-20 ноября 2008 г. – Минск, 2008. – С. 205 – 208.

3. Ингибирование коррозии стали полиэлектролитами в нейтральной среде / Образцов В. Б., Рублева Е. Д., Старов Р. Г., Амируллоева Н. В. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011. – № 4 (2). – С. 97–100.
4. Вишневська Ю.П. Коррозия металлов и катодное восстановление кислорода в присутствии органических ингибиторов / Ю.П. Вишневська, Д.А. Ткаленко, С.К. Позняк и др. // Вісник НТУ «ХП». – 2009. – № 29. – С. 7–12.
5. Адсорбция и ингибирующее действие полигуанидина на металлах / Образцов В. Б., Балиоз А. В., Минин В. А., Данилов Ф. И. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. - 2001. - № 2. - С. 130-135.
6. Вплив полігексаметиленгуанідину на електрохімічну та корозійну поведінку заліза в сірчаноокислих електролітах / Ю. П. Вишневська, Т. Ю. Нижник, Д. А. Ткаленко, І. М. Астрелін // Доповіді Національної академії наук України. – 2008. – № 8. – С. 121–125.
7. Вплив природи замісників на адсорбційні та інгібіторні властивості катіоноактивних поліелектролітів / В. Образцов, Н. Аміруллоєва, О. Судак, Ф. Данилов // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2010. – № 8. – С. 423-428.
8. Закономерности адсорбции карбоксилсодержащих полигуанидинов на латуни. / Головенко В. А., Кутянина В. С., Терещук М. Н., Образцов В. Б. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2009. – № 4. – С. 93–97.
9. Гембицкий П.А. Полимерный биоцидный препарат полигексаметиленгуанидин / П.А. Гембицкий, И.И. Воинцева // Запорожье, 1998. - 44с.
10. Жартовський В.М. Застосування полімерної поверхнево-активної речовини гуанідинового ряду з метою підвищення вогнегасних властивостей води / В.М. Жартовський, Т.В. Магльована, С.В. Жартовський // Пожежна безпека: теорія і практика. — 2012. — №12.- С. 35-40.
11. Магльована Т.В. Використання гуанідинових полімерів для поліпшення вогнегасних властивостей води / Т.В. Магльована, В.М. Кришталь // Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Природничі науки та їх застосування в діяльності служби цивільного захисту». Черкаси. - 2010. - С.31.
12. Маглевая Т.В. Исследование огнетушащих свойств водных растворов полимерных катионных поверхностно-активных веществ гуанидинового ряда / Т.В. Маглевая, Л.Ю Пасека // Сборник материалов международной научно-практической конференции «Чрезвычайные ситуации: теория, практика». Гомель. - 2011. С.273-274.
13. Нижник В.В. Обґрунтування застосування деяких водних вогнегасних речовин для систем пожежогасіння під купольних дерев'яних конструкцій культових споруд / В.В. Нижник, С.В. Жартовський, О.М. Тимошенко та ін. // Науковий вісник УкрНДІПБ. – 2010.- №2 (22). – С.131-134.
14. Нижник Т. Ю. Комплексоутворення полігексаметиленгуанідину солянокислого з іонами кобальту / Т. Ю. Нижник, В. В. Нижник, І. М. Астрелін, Н. М. Толстопалова // Вопросы химии и хим. технологи. – 2006. – № 5. – С. 142–148.
15. Вишневська Ю.П. Використання процесів комплексоутворення при захисті металів від корозійного руйнування / Ю.П. Вишневська, Д.А. Ткаленко, Ю.В. Савченко, М.В. Бик //Фізико-хімічна механіка матеріалів.– 2008. – № 7. – С. 606 – 611.
16. Образцов В. Закономірності утворення і фізико-хімічні властивості поліелектролітних комплексів як інгібіторів корозії / Образцов В., Аміруллоєва Н. Балиоз А. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2007. – № 6. - С. 35-40.
17. Полиэлектролитные комплексы - новый подход к разработке ингибиторов коррозии / Данилов Ф., Образцов В., Амируллоева Н., Данилов С., Балиоз А. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. - 2008.- №7. - С. 501-506.
18. Вогнегасні речовини А.В. Антонов, В.О. Боровиков, В.П. Орел, В.М. Жартовський, В.В Ковалишин. – Київ: Пожінформтехніка, 2004. – 176 с.