

Хлористый-(дигидразидсемикарбазид диуксусной кислоты) Ni(II) тригидрат - ингибитор коррозии углеродистых сталей в природной и технологической водах

Паршутин В.В. *, Шолтоян Н.С. *, Коваль А.В. *, Чернышева Н.В. *, Болога О.А. **, Вережан А.В. **, Булхак И.И. **

*Институт прикладной физики АН Молдовы

**Институт химии АН Молдовы

Vlad.parshutin40@mail.ru

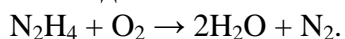
Работа относится к области защиты металлов от коррозии в воде и ее результаты могут быть использованы для ингибирования коррозии в замкнутых системах стальных трубопроводов.

Известно [1], что природная или технологическая вода, содержащая активирующие хлорид- и сульфат-ионы, является довольно агрессивной средой, в которой коррозия стали протекает с большой скоростью. Так, в кишиневской водопроводной воде, содержащей, мг/л: Ca^{2+} - 42.5, Mg^{2+} - 19.5, HCO_3^- - 97.6, SO_4^{2-} - 203.7, Cl^- - 56.7, при общем солесодержании 0,457 г/л, скорость коррозии углеродистой стали при 8 часах испытаний высока, достигая 21 г/м²·сут. С увеличением времени экспозиции наблюдается монотонно убывающая зависимость скорости коррозии от времени испытаний до установления динамического равновесия при 240 часах выдержки (например, до 12 г/м²·сут при 24 часах, 6,6 г/м²·сут при 72 часах и 4,0 г/м²·сут при 240 часах испытаний) благодаря формированию на корродирующей поверхности оксидно-гидроксидной пленки продуктов коррозии. В её составе зафиксированы оксид и гидроксид железа – маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и лепидокрокит $\gamma\text{-FeOOH}$, обнаружены следы карбонатных отложений в виде кальцита CaCO_3 , и небольшое количество сульфатов. В основном снижение скорости коррозии определяется формированием на корродирующей поверхности маггемита и кальцита.

Ионы SO_4^{2-} вызывают общую, довольно равномерную коррозию. Однако из-за наличия в воде активирующих хлор-ионов на внутренних стенках труб могут образовываться питтинги, которые в ряде случаев становятся сквозными, что приводит к аварийной ситуации. Более того, ионизированное железо, переходя в воду, накапливается там, ухудшая её качество.

Кишинёвская водопроводная вода по химическому составу среднежесткая или умеренно жесткая. Величина pH изменялась в пределах 7,2-7,6. По значению индекса Ланжелье (Langelier) (-0,08) её состояние близко к равновесному. По суммарному содержанию хлорид- и сульфат-ионов (выше 150 мг/л) вода по квалификации И.Л.Розенфельда [2] относится к сильно агрессивным средам.

Известно применение в качестве ингибитора коррозии гидразина $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ [2], действие которого основано на связывании кислорода, растворенного в воде и, тем самым, на уменьшении коррозионной активности воды:



Однако известный ингибитор обладает существенными недостатками.

Во-первых, воздействие гидразина заметно либо при достаточно высокой температуре (60-100 °C), либо при дополнительном введении определенных катализаторов, например, кобальта, меди, марганца (не всегда экологически безопасных).

Во-вторых, он ядовит, и работать с ним надо очень осторожно. Всё это сильно усложняет эксплуатацию даже водных замкнутых систем.

В качестве прототипа изобретения использовался [3], в котором ингибитором коррозии является гидразинсодержащее вещество – тиокарбогидразид:

вавших образцах, а для ИК-спектров использовали соскобы продуктов коррозии. Наличие продуктов взаимодействия ионов железа с ингибитором и фрагментами его разложения изучали на основе УФ-спектров поглощения растворов, полученных с помощью спектрофотометра Perkin-Elmer, SUA UV VIS Spectrometer Lambda 25.

Качественный химический анализ растворов на наличие ионов Fe(II) и Fe(III) проводили по известным методикам [4]. Ионы Fe(II) при добавлении в раствор 1,10-фенантролина образовывали оранжево-красное окрашивание, а при добавлении сульфосалициловой кислоты ионы железа образовывали окрашенные комплексные соединения, причём в слабокислой среде кислота реагирует только с Fe(III) (красное окрашивание), а в слабощелочной – с ионами Fe(II) и Fe(III) (жёлтое окрашивание).

Влияние концентрации ингибитора и времени испытаний на скорость коррозии k , г/м²·сут и коэффициент торможения γ показано в таблице. Из этих данных видно, что наибольший эффект достигается при использовании ингибитора, содержащего 0,05-0,75 г/л ингибитора. Так, при концентрации ингибитора 0,1 г/л коррозионные потери уменьшаются при выдержке в 72 часа до 4,6 раза, при концентрации 0,25 г/л – до 5,7 раза (при той же продолжительности испытаний).

Следует отметить, что степень защиты при использовании ингибитора достигает почти 83%, что выше, чем у прототипа.

Количество ингибитора, вводимого в коррозионную среду, играет решающую роль. Нижним пределом является его концентрация, равная 0,05 г/л, поскольку при меньшем содержании ингибитора его введение в среду незначительно снижает коррозионные потери.

Верхним пределом концентрации ингибитора следует считать 0,75 г/л, поскольку с дальнейшим увеличением концентрации коррозионные потери изменяются очень мало, но зато растут затраты на ингибитор.

Таблица. Влияние добавки хлористого-(дигидразидсемикарбазида диуксусной кислоты) Ni(II) тригидрата на параметры коррозионного процесса стали Ст.3 в воде

Концентрация ингибитора, г/л	Время выдержки, τ , ч	Скорость коррозии, k , г/м ² ·сут	Коэффициент торможения, γ
0,05	8	8,0	2,6
	24	3,5	3,4
	72	1,6	4,1
	240	1,3	3,1
0,1	8	7,6	2,8
	24	3,0	4,0
	72	1,4	4,6
	240	1,1	3,6
0,25	8	7,8	2,7
	24	2,9	4,2
	72	1,2	5,7
	240	1,1	3,8
0,5	8	7,7	2,7
	24	2,5	4,8
	72	1,6	4,1
	240	1,0	3,9
0,75	8	7,0	3,0
	24	2,4	5,0
	72	1,5	4,4
	240	0,95	4,2
0	8	21,0	-
	24	12,0	-

	72	6,6	-
	240	4,0	-

Рентгенофазовым анализом и ИК-спектроскопией показано, что в оксидно-гидроксидной защитной плёнке с течением времени накапливаются продукты взаимодействия ионизированного железа с ингибитором и продуктами его разложения.

Поляризационные измерения показали, что введение ингибитора в воду сдвигает значение стационарного потенциала в отрицательную сторону. Максимальное разблагораживание (почти на 100 мВ) происходит в первые 20 минут выдержки. После часа испытаний значения потенциалов при всех использованных концентрациях ингибитора сравниваются (порядка -460 мВ) и остаются постоянными во времени.

В 0,1N растворе Na_2SO_4 значения потенциалов более отрицательные, чем в чистой воде. Основное разблагораживание их (при концентрации ингибитора 0,25 и 0,5 г/л) тоже наблюдается в первые 20 минут испытаний. Однако в этом промежутке времени при концентрации 0,1 г/л потенциалы более положительные, чем при других содержаниях ингибитора.

Анодные потенциодинамические кривые показывают, что введение ингибитора в воду приводит к затруднению анодного процесса тем большему, чем выше концентрация ингибитора.

Установлено влияние ингибитора на скорость ионизации металла, образование комплексных соединений в результате взаимодействия ионов Fe(III) с ингибитором или с продуктами его разложения и вхождение нерастворимых комплексов в состав покровных слоёв на корродирующей поверхности стали, что способствует значительному усилению их защитных свойств.

Таким образом, разработан эффективный, достаточно экологичный ингибитор коррозии, позволяющий значительно (до 5,7 раз) уменьшить коррозионные потери и повысить степень защиты поверхности углеродистых сталей до 83%..

Литература

1. Паршутин В. В., Шолтоян Н. С., Сидельникова С. П., Володина Г. Ф. Ингибирование бороглюконатом кальция коррозии углеродистой стали Ст. 3 в воде. I. Коррозия в условиях естественной аэрации и принудительной конвекции//Электронная обработка материалов, 1999, №5, с. 42-56.
2. Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии. М., 1977. С. 249-252.
3. Патент Молдовы № 3258.
4. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.:Химия, 1967.