

## 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](mailto:Vlad.parshutin40@mail.ru)

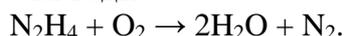
Работа относится к области защиты металлов от коррозии в воде и ее результаты могут быть использованы для ингибирования коррозии в замкнутых системах стальных трубопроводов.

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:  $\text{Ca}^{2+}$  - 42.5,  $\text{Mg}^{2+}$  - 19.5,  $\text{HCO}_3^-$  - 97.6,  $\text{SO}_4^{2-}$  - 203.7,  $\text{Cl}^-$  - 56.7, при общем солесодержании 0,457 г/л, скорость коррозии углеродистой стали при 8 часах испытаний высока, достигая 21 г/м<sup>2</sup>·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/м<sup>2</sup>·сут при 24 часах, 6,6 г/м<sup>2</sup>·сут при 72 часах и 4,0 г/м<sup>2</sup>·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  $\text{CaCO}_3$ , и небольшое количество сульфатов. В основном снижение скорости коррозии определяется формированием на корродирующей поверхности маггемита и кальцита.

Ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  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:

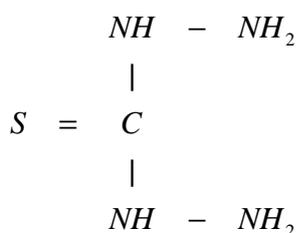


Однако известный ингибитор обладает существенными недостатками.

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:

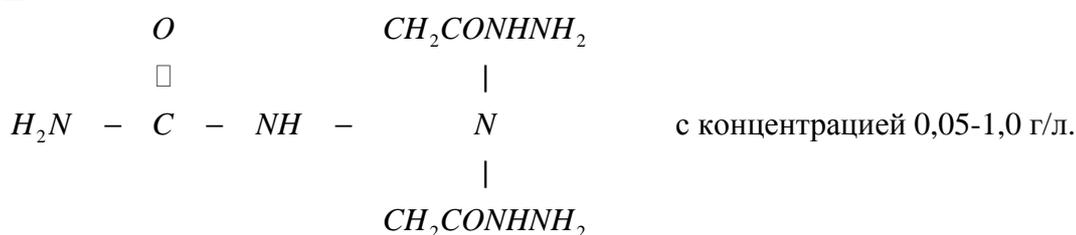


в концентрации 0,1-1,0 г/л. Он удобнее в эксплуатации, чем гидразин, не являясь ядовитым. При его использовании достигается более значительное подавление коррозии, чем при добавлении гидразина.

Однако ощутимое снижение коррозионных потерь в этом случае наблюдается только при использовании концентрации ингибитора 0,25 г/л и выше. Притом выявлен большой перепад значений коэффициента торможения  $\gamma$  от времени испытаний.

Целью работы является повышение коррозионной стойкости замкнутых систем стальных трубопроводов, носителем в которых является вода.

Поставленная цель достигается тем, что в качестве ингибитора коррозии углеродистых сталей в воде используют хлористый-(дигидразидсемикарбазид диуксусной кислоты) Ni(II) тригидрат  $NiCl_2 \cdot Dig \cdot 3H_2O$ , где Dig – дигидразидсемикарбазид диуксусной кислоты



Техническим результатом предложенного решения является существенное снижение коррозионных потерь металла и увеличение срока службы замкнутых стальных трубопроводов.

Коррозионные испытания образцов размером 50×25×3 мм проводили при полном погружении в раствор на одинаковую глубину при доступе воздуха. Их исходную шероховатость задавали шлифованием. Потери от коррозии регистрировали гравиметрически. Эффект действия ингибитора количественно оценивали по скорости коррозии  $k$ , г/м<sup>2</sup>·сут и значению коэффициента торможения  $\gamma = k_1/k$ , где  $k_1, k$  – скорости коррозии металла соответственно с применением ингибитора и без него. Этот коэффициент показывает, во сколько раз снижается скорость коррозии в результате действия ингибитора. Для определения степени действия ингибитора применяли также и другой критерий – степень защиты  $z$ , определяемый по формуле  $z = (k - k_1)/k \cdot 100\%$ . Степень защиты характеризует полноту подавления коррозии на корродирующей поверхности.

После коррозионных испытаний с образцов удалялись продукты коррозии. Снятие продуктов коррозии осуществляли известными способами. Приводятся результаты параллельных испытаний не менее трёх образцов.

Влияние ингибитора на анодные потенциодинамические зависимости и на значения стационарного потенциала обесточенного электрода во времени в стационарных условиях изучали как в воде, так и на фоне 0,1Н раствора  $Na_2SO_4$ . Использовали потенциостат ПИ-5—1.1 со скоростью развёртки  $5 \cdot 10^{-3}$  в/с и стандартную трёхэлектродную электрохимическую ячейку с плоским электродом (рабочая площадь 1 см<sup>2</sup>) и с изолированными боковой и задней поверхностями. Потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода, а затем пересчитывали их значения относительно нормального водородного электрода.

Для изучения продуктов коррозии, образовавшихся на поверхности стали, проводили рентгенофазовый анализ на универсальном дифрактометре ДРОН-УМ1 при кобальтовом излучении и инфракрасную спектроскопию на спектрофотометрах Specord-M80 Spectrum 100-ST-IR, Perkin-Elmer. Фазовый состав определяли непосредственно на прокорродиро-

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/м<sup>2</sup>·сут и коэффициент торможения  $\gamma$  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, $\tau$ , ч	Скорость коррозии, $k$ , г/м <sup>2</sup> ·сут	Коэффициент торможения, $\gamma$
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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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.