

На правах рукописи

Чиркунов Александр Александрович

**ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ СТАЛИ В НЕЙТРАЛЬНЫХ
ВОДНЫХ СРЕДАХ ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ПОЛИМЕРАМИ И
КОМПОЗИЦИЯМИ НА ИХ ОСНОВЕ**

специальность 05.17.03 – «Технология электрохимических процессов и
защита от коррозии»

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2007

Работа выполнена в Институте физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук

Научный руководитель: Доктор химических наук, профессор
Кузнецов Юрий Игоревич

Официальные оппоненты: Доктор химических наук
Андреев Николай Николаевич
(Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН)
Кандидат химических наук, доцент
Рылкина Мария Валерьевна
(Удмуртский Государственный
Университет)

Ведущая организация: Академия коммунального хозяйства
имени К. Д. Памфилова

Защита состоится «___» _____ 2007 г. в ____ часов на
заседании диссертационного совета ВАК Д.002.259.01 в конференц-
зале Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина
РАН (119991, Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической
литературы РАН
(119991, Москва, Ленинский проспект, 31)

Автореферат разослан «___» _____ 2007 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Значительная часть потерь, связанных с коррозией, приходится на системы водоснабжения и водяного охлаждения, что затрагивает интересы практически всех отраслей промышленности. Эксплуатация оборотных систем предприятий показывает, что эффективность их работы снижается из-за коррозии, биообрастаний и накипеобразования. Солеотложения на поверхности теплообмена приводят к значительному перерасходу топливных и водных ресурсов, коррозия - к преждевременному выходу оборудования из строя. Проблема предотвращения этих нежелательных явлений может быть решена использованием ингибиторов.

В последние годы в качестве таких реагентов все чаще применяют водорастворимые полимеры. Преимущественно их используют для борьбы с соле- и шламоотложением, но возрос интерес к ним и как потенциальным ингибиторам коррозии металлов. Это обусловлено сравнительно низкой стоимостью и низкой токсичностью некоторых полимеров, позволяющей использовать их даже при жестких требованиях к чистоте сточных вод.

Однако, несмотря на имеющиеся публикации, посвященные таким ингибиторам, большинство работ носит сугубо прикладной характер. Авторы часто ограничиваются изложением экспериментальных данных, и многие аспекты антикоррозионного действия полимеров остаются невыясненными. Кроме того, большинство полимеров сами малоэффективны, поэтому необходимо создание ингибиторных композиций на их основе. Эту задачу усложняют некоторые особенности строения полимеров, которые отличают их от низкомолекулярных соединений. Например, сложно прогнозировать защитные свойства полимеров на основе принципа линейности свободных энергий (ЛСЭ), успешно используемого для описания и прогнозирования эффективности традиционных ингибиторов. Очевидно, что для дальнейшего прогресса в разработке реагентной обработки водных систем необходимо

подробнее изучить водорастворимые полимеры в качестве потенциальных ингибиторов коррозии низкоуглеродистой стали в водах различного состава.

Цель работы.

1. Установить общие закономерности ингибирования коррозии стали в нейтральных средах некоторыми водорастворимыми полимерами и оценить влияние на их защитную способность концентрации агрессивных ионов, pH и температуры раствора.
2. Исследовать возможность повышения защиты низкоуглеродистой стали водорастворимыми полимерами с помощью добавок окислителей и других нетоксичных ингибиторов коррозии.
3. Разработать эффективные полифункциональные реагенты для водных систем. Оценить характер влияния на их эффективность температуры, pH среды, примесей углеводородов и сероводорода.
4. Изучить формирование защитных слоев на поверхности стали в водных растворах наиболее эффективных ингибиторов - полимеров.

Научная новизна

1. Получены новые данные о влиянии pH, температуры и концентрации агрессивных компонентов среды на эффективность ингибирования коррозии низкоуглеродистой стали полиакрилатами и сульфатированными олигомерами, а также их композициями с солями или фосфонатными комплексами цинка.
2. Впервые показано, что наиболее эффективным среди анионоактивных ингибиторов коррозии полимерного типа является сульфатированный меламинформальдегидный олигомер и его композиция с солью цинка.
3. Проведена количественная оценка взаимного влияния компонентов смесевых ингибиторов на основе водорастворимых полимеров.
4. Впервые исследована способность фосфата полигексаметиленгуанидина (анавидина) пассивировать низкоуглеродистую сталь в нейтральном водном растворе и проанализирован методом рентгенофотоэлектронной

спектроскопии (РФЭС) состав и структура образуемых им пассивирующих слоев.

5. Выявлены особенности механизма ингибирования коррозии стали анавидином и разработанным на его основе ингибитором. Показано, что замедление коррозии стали анавидином не сопровождается ее локализацией.

Практическая значимость:

1. Разработаны и исследованы новые нетоксичные и промышленно доступные композиционные ингибиторы коррозии низкоуглеродистых сталей на основе водорастворимых полимеров для водных сред. Определены зависимости защитных свойств таких ингибиторов от состава среды, температуры и природы полимеров.

2. Разработаны ингибирующие композиции на основе водорастворимых лигносульфонатов и 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоната цинка, которые способны эффективно тормозить коррозию стали в нейтральной коррозионной среде. Найден перспективный ингибитор коррозии на основе сульфатированного меламинаформальдегидного олигомера.

3. Разработанная бесцинковая композиция на основе нетоксичного анавидина обладает высокими антикоррозионными и биоцидными свойствами и может применяться для защиты водооборотных систем от коррозии и биоотложений, в том числе в средах, содержащих примеси углеводов и сероводорода.

Положения, выносимые на защиту:

- полученные закономерности ингибирующего действия водорастворимых полимеров в коррозионных водах и влияния на него pH, температуры и концентрации агрессивных анионов раствора;
- установленные закономерности ингибирования коррозии стали композициями анионоактивных полимеров с солями и фосфонатными комплексами цинка;

- особенности влияния анавидина и композиций на его основе на коррозию низкоуглеродистой стали и электрохимические реакции ее обуславливающие;
- результаты РФЭ-исследования состава защитных слоев, образуемых на низкоуглеродистой стали анавидином.

Апробация работы. Материалы диссертации представлены на II Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» (Воронеж, 2004), Международной конференции «Физико-химические основы новейших технологий XXI века» (Москва, 2005), III Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» (Воронеж, 2006), Всероссийской конференции «Современные подходы к проблемам физико-химии и катализа» (Новосибирск, 2007), Международной конференции «Актуальные вопросы авиационного материаловедения» (Москва, ВИАМ, 2007), Международной конференции «Corrosion and material protection» (Прага, 2007).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 6 статей в рецензируемых изданиях и 6 тезисов докладов на конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и оглавления. Объем диссертации составляет 130 страниц, включая 45 рисунков, 4 таблицы, 134 ссылки на литературу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** показана актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель работы, ее научная новизна и практическая ценность.

В первой главе представлен обзор литературы, в котором рассматривается влияние водорастворимых полимеров на коррозию сталей. Рассмотрены основные виды полимерных ингибиторов, возможные пути

создания защитных составов на их основе. На основании анализа литературных данных определены задачи исследования.

Во второй главе описываются объекты и методы исследования. Электрохимические и коррозионные исследования проводили на образцах из железа армко и низкоуглеродистой стали марки Ст3. В качестве фоновых электролитов использовали: воду, содержащую 30 мг/л NaCl и 70 мг/л Na₂SO₄ (MB1) или 150 мг/л NaCl и 350 мг/л Na₂SO₄, (MB2); боратный буферный раствор с pH 7.4, содержащий 0.01 М NaCl. В некоторых случаях использовали указанные фоновые растворы с добавлением 5 и 20 мг/л сероводорода H₂S и 350 мг/л уайт-спирита, а также образцы воды с блоков обратного водоснабжения Ангарского НПЗ и ОАО «Гродно АЗОТ».

В качестве ингибиторов коррозии исследовали следующие соединения: сульфатированные олигомеры – нафталинформальдегидный (С-3) и меламинформальдегидный (10.03); лигносульфонаты – ЛС1 производства ОАО «ЦБК КАМА» (ТУ 2455-002-00281039-00) и ЛС2 производства Котласского ЦБК; натриевые соли полиакриловой кислоты различной молекулярной массы ($M_{ПА1} = 20000$, $M_{ПА2} = 40000$); полигексаметиленгуанидин фосфат (анавидин), 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфонат цинка (ОЭДФЦ), нитрит натрия, фосфат натрия, олеат натрия.

Влияние полимеров и их композиций с другими ингибиторами на скорость коррозии низкоуглеродистой стали определяли по потере массы образца и методом линейного поляризационного сопротивления (ЛПС). Все исследования проводили при естественной аэрации среды. Температуру растворов $t = 20; 40; 60; 80 \pm 1^\circ\text{C}$ поддерживали с помощью термостата. Мгновенную скорость коррозии определяли методом линейного поляризационного сопротивления на портативных коррозиметрах «Картек-00025» и «Эксперт-001» с использованием трехэлектродных стальных (Ст3) датчиков при перемешивании на магнитной мешалке ($V = 0.3$ м/с).

Коррозионные испытания проводили на коррозиметре «Ока» при вращении цилиндрического образца из Ст3 с $V = 0.8$ м/с. Скорость коррозии

рассчитывали по потере массы образцов с учетом потерь при декапировании согласно формуле: $K = (m_0 - m_1)/S \cdot \tau$, где K – скорость коррозии, г/(м²·сут); m_0 и m_1 – масса образца до и после проведения эксперимента, г; τ – продолжительность испытаний, сут; S – площадь рабочей поверхности образца, м². Полученные значения скоростей коррозии использовали для построения зависимостей $K - C_{ин}$, и расчета защитного эффекта $Z, \% = \frac{K_o - K_{ин}}{K_o} \cdot 100$, где K_o и $K_{ин}$ – скорость коррозии в растворе без и с ингибитором соответственно, г/(м²·сут).

Потенциодинамические поляризационные кривые железа армко снимали на вращающемся ($\nu = 1560$ об/мин) дисковом электроде с помощью потенциостата ПИ-50-1, снабженного программатором ПР-8 и двухкоординатным самописцем. Электродом сравнения служил насыщенный хлорид-серебряный электрод, а вспомогательным – платина.

Состав поверхностных слоев, формирующихся в присутствии исследуемых веществ, изучали с помощью РФЭ - спектрометра ESCALab 5 с использованием Mg – анода мощностью 200 Вт. Энергия анализатора составляла 50 эВ. Для РФЭС исследования образцы из стали Ст3 предварительно активировали в боратном буфере с pH 7.4, после отключения активации выдерживали до установления потенциала свободной коррозии и вводили в раствор ингибитор. Обработку проводили в динамических условиях ($V = 0.8$ м/с).

В третьей главе приведены результаты исследований основных закономерностей защиты стали анионактивными полиакрилатами, сульфонатными олигомерами, а также композициями на их основе.

Полиакрилаты при концентрациях $C_{ин} < 20$ мг/л несколько стимулируют коррозию в МВ2 при комнатной температуре. Однако с увеличением концентрации они становятся ингибиторами, причем ПА1, имеющий меньшую молекулярную массу обеспечивает более высокую степень защиты стали от коррозии, чем ПА2. При повышенной $t = 80^\circ\text{C}$

различия в антикоррозионных свойствах полимеров выражены ярче. ПА1 обеспечивает $Z \approx 90\%$ при $C > 70$ мг/л, для ПА2 даже при $C = 135$ мг/л $Z < 80\%$. Оба полимера замедляют не только анодную, но и катодную реакцию, т.е. являются ингибиторами коррозии смешанного типа. Их влияние на катодный процесс почти одинаково, но торможение анодной реакции более заметно в случае ПА1.

Причины такого поведения стали в присутствии полиакрилатов связаны с их способностью образовывать комплексы с катионами металлов. Наибольшей устойчивостью эти комплексы обладают в слабокислых и слабощелочных средах (рН 5 - 8). Присутствие в растворе низкомолекулярного электролита способствует разворачиванию макромолекулярного клубка и повышению устойчивости полимерных комплексов. При увеличении температуры раствора устойчивость таких комплексов падает.

Для повышения эффективности ПА их иногда рекомендуют использовать вместе с солями цинка. Вопреки ожиданиям введение сульфата цинка не только не увеличивает степень защиты стали полимерами, но даже несколько снижает ее в случае ПА2. Влияние композиции ПА1 с Zn^{2+} на коррозию стали сравнимо с влиянием самого полимера. ПА1 усиливает торможение катодного процесса ионами цинка, но при этом ослабляется ингибирование полимером анодной реакции. ПА2 даже несколько ослабляет ингибирующее действие $ZnSO_4$ на катодное восстановление O_2 . Вероятно, образование полиакрилатами комплексов с катионами цинка препятствует осаждению труднорастворимого $Zn(OH)_2$, с которым и связано защитное действие соли цинка. Вместе с тем, уменьшение эффективной концентрации полианионов из-за их комплексообразования с катионами цинка ослабляет их способность препятствовать растворению железа и в результате эффект ингибирования коррозии уменьшается. Кроме того, нельзя исключить и того, что адсорбция больших молекул полимера препятствует доступу катионов цинка к поверхности, хотя более вероятным представляется

стабилизирующее (благодаря комплексообразованию) влияние полиакрилатов на удержание цинка в растворе.

Влияние изученных сульфонатных олигомеров на коррозию стали существенно различается. В MB1 олигомер 10.03 проявляет ингибирующее действие, хотя и не подавляет питтингообразование, в то время как С-3 и ЛС стимулируют коррозию. В отличие от полиакрилатов введение сульфата цинка благотворно сказывается на защитных способностях олигомера 10.03, позволяя достичь полного подавления коррозии. В присутствии 10.03 наблюдается преимущественное торможение анодного процесса, на скорость восстановления O_2 он практически не влияет. Введение $ZnSO_4$ приводит к замедлению обеих электродных реакций. Иная картина наблюдается при использовании композиции ЛС с Zn^{2+} . Характер зависимости скорости коррозии от концентрации полимера не меняется в присутствии $ZnSO_4$, лишь снижаются соответствующие значения для каждой из концентраций. При концентрациях $C_{ЛС} \geq 100$ мг/л его композиция с цинком становится ингибитором коррозии. Эффективность защиты стали однако остается ниже, чем в случае аналогичной смеси для олигомера 10.03. ЛС слабо влияет на кинетику парциальных электродных реакций, однако он значительно усиливает торможение катодной реакции ионами цинка (рис. 1).

Таким образом, олигомер 10.03 является анодным ингибитором, а С-3 и ЛС - стимуляторами коррозии. Вместе с тем, во всех случаях при проведении коррозионных экспериментов замечено желтое окрашивание растворов и отсутствие в них осадков продуктов коррозии, что свидетельствует о возможности образования олигомерами растворимых соединений с железом. Это было подтверждено результатами изучения железоемкости растворов 10.03 и С-3, которые указывают на большую склонность С-3 к образованию металлоолигомерных структур с железом.

Механизм ингибирования коррозии стали композицией 10.03 с $ZnSO_4$, по-видимому, подобен механизму защиты фосфонатными комплексами цинка. Переходящие при коррозии стали в раствор катионы железа

вытесняют из металлоолигомерных растворимых структур катионы Zn^{2+} , которые осаждаются на поверхности образцов в виде труднорастворимого $Zn(OH)_2$, частично блокирующего поверхность металла и замедляющего восстановление O_2 . Частицы самого олигомера и его комплексы с катионами железа адсорбируются на поверхности стали и замедляют ее растворение. Склонность к комплексообразованию в растворе и высокая диспергирующая способность олигомеров, напротив, может отрицательно влиять на коррозионную устойчивость железа в их растворах, поскольку при этом облегчается отвод продуктов коррозии металла от его поверхности. Этим объясняется стимулирование коррозии железа олигомером С-3 и ЛС. Однако такая особенность рассмотренных соединений позволяет применять их в качестве моющих и антинакипных составов, а совместное применение с солями цинка придает им антикоррозионные свойства.

Учитывая невысокую эффективность рассмотренных полимеров, возможным путем их использования является модификация ими других известных ингибиторов. Среди реагентов для оборотных систем важное место занимают фосфонаты, в частности 1- гидроксизтан-1,1-дифосфоновая кислота (ОЭДФ) и ее комплекс с цинком, но относительно высокая

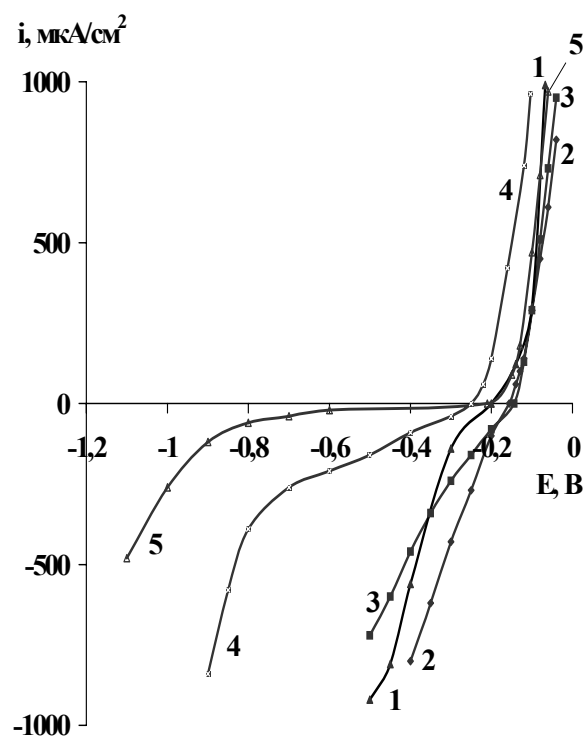


Рис. 1. Поляризационные кривые железа армко в воде, содержащей 150 мг/л NaCl и 350 мг/л Na_2SO_4 без добавок (1) и с добавлением 100 мг/л ЛС (2), 250 мг/л ЛС (3), 4 мг/л Zn^{2+} (4) и композиции 50 мг/л ЛС и 4 мг/л Zn^{2+} (5)

стоимость ОЭДФЦ и ужесточение экологических требований, в том числе и по отношению к содержанию в воде биогенного фосфора, стимулируют поиск альтернативных решений, одним из которых может быть совместное использование фосфонатов и водорастворимых полимеров. Такие композиции известны, и применяются в системах охлаждения. Функция их полимерных составляющих заключается в диспергировании осадков и отложений оксидов железа, препятствовании образованию новых отложений. Однако в литературе практически отсутствуют исследования взаимовлияния компонентов таких смесей при ингибировании ими коррозии. В связи с этим в работе исследованы композиции ОЭДФЦ с ПА и ЛС, как наиболее распространенными и доступными полимерами.

При комнатной температуре ПА1 и ПА2 по-разному влияют на защиту стали фосфонатом, но наблюдается общая тенденция к снижению степени защиты с увеличением массовой доли полимеров в смеси. Композиции ПА1 с ОЭДФЦ оказываются более эффективными, чем ПА2, однако лишь для состава ОЭДФЦ:ПА1 = 3:1 (по массе) удается достичь защитного эффекта сравнимого с таковым для самого цинкфосфоната во всей области концентраций. Остальные смеси проявляют сравнительно высокую защитную способность лишь при $C > 60$ мг/л.

При повышении температуры картина меняется и при 80°C возможно использование даже смесей с соотношением компонентов 1:1. Наиболее эффективными оказываются композиции с соотношением ОЭДФЦ:ПА 2:1 и 3:1. Смесей ОЭДФЦ с ПА2 были малоэффективны при комнатной температуре, но ее повышение приводит к тому, что в области концентраций, обеспечивающих высокую Z для самого фосфоната, его композиции с полимером обладают не меньшей защитной способностью.

Результаты потенциодинамических измерений согласуются с результатами коррозионных испытаний. При комнатной температуре ОЭДФЦ является ингибитором смешанного типа и замедляет обе парциальные электродные реакции на железе. Смесь ОЭДФЦ с ПА1 с

соотношением компонентов 3:1 по своему влиянию на электродные процессы практически не отличается от фосфоната, а добавка ПА2 к ОЭДФЦ несколько ослабляет его действие. При $t = 80^{\circ}\text{C}$ композиции обоих ПА с ОЭДФЦ при равных суммарных концентрациях не уступают последнему, причем состав с ПА1 несколько увеличивает анодную поляризуемость по сравнению с фосфонатом, а состав с ПА2 – катодную.

ЛС, хотя и привлекают низкой токсичностью и невысокой стоимостью, но будучи отходами при производстве целлюлозы, они по составу и свойствам могут зависеть от исходного сырья. В связи с этим исследовали влияние ЛС1, ЛС2, а также их композиций с ОЭДФЦ на коррозионное и электрохимическое поведение низкоуглеродистой стали в агрессивной воде. Смесевые ингибиторы содержащие ОЭДФЦ и ЛС1 (2:1 и 3:1) не уступают фосфонатному практически во всем диапазоне концентраций. Однако, композиция ОЭДФЦ с ЛС2 проявляет подобную защитную способность лишь при $C_{\text{ин}} \geq 27$ мг/л.

Для количественной оценки эффективности смешанного ингибитора в сравнении с его компонентами использовали коэффициент их взаимного влияния. $\chi^{\Sigma} = \gamma^{\Sigma} / \Pi \gamma_i = \Pi \chi_i$, где $\gamma^{\Sigma} = K_0 / K^{\Sigma}$ и $\gamma_i = K_0 / K_i$ – коэффициенты торможения коррозии стали ингибитором (K^{Σ} – скорость коррозии в присутствии смешанного ингибитора, K_i – лишь одного из его компонентов). Условие $\chi^{\Sigma} > 1$ соответствует взаимоусилению защитных свойств компонентов, $\chi^{\Sigma} < 1$ – их взаимоослаблению. Рассчитанные коэффициенты χ^{Σ} при $C_{\text{ин}} = 54$ мг/л для соотношений ОЭДФЦ:ЛС1 1:3, 1:2, 1:1, 2:1, 3:1 составили соответственно 0.11; 0.54; 0.14; 2.21; 1.19, для ЛС2 – 0.14; 0.57; 1.12; 1.44; 1.52.

Совместное применение ОЭДФЦ и ЛС возможно и при повышенной температуре. Увеличение температуры вызывает повышение пороговой защитной $C_{\text{ин}}$ для ОЭДФЦ и для его смесей с полимером. Сами же ЛС при $t = 80^{\circ}\text{C}$ проявляют свойства слабых ингибиторов. Наиболее эффективны при $t = 80^{\circ}\text{C}$ композиции содержащие ОЭДФЦ и ЛС1 в соотношении 3:1. Так, при

$C_{\text{ин}} = 54$ мг/л коэффициенты χ^{Σ} для соотношений: 1:3; 1:2; 1:1; 2:1 и 3:1 соответственно составляют 0.07; 0.07; 0.10, 0,75 и 1.96. В некоторых случаях и при 2:1 можно наблюдать взаимное усиление защиты компонентами смеси, но это требует более высокой $C_{\text{ин}}$. Например, при $C_{\text{ин}} = 81$ мг/л для соотношений 2:1 и 3:1 χ^{Σ} составляет 2,62 и 3,54. В случае ЛС2 высокую защитную способность показывают композиции с соотношением компонентов ОЭДФЦ:ЛС 1:1; 2:1; 3:1 при $C_{\text{ин}} = 54$ мг/л соответственно $\chi^{\Sigma} = 0,61; 1,38; 1,38$. Однако во всех случаях благотворное действие ЛС2 на защитные свойства комплексоната проявляется лишь при $C > 50$ мг/л.

В общем случае положительное влияние добавок ЛС на ОЭДФЦ наблюдается лишь при достижении определенной концентрации фосфоната, поскольку основную роль при ингибировании коррозии стали играет ОЭДФЦ, а полимер, по-видимому, оказывает лишь вспомогательную роль. Существенно, однако, что при использовании смеси питтинговая коррозия выражена гораздо в меньшей степени, чем в присутствии комплексоната.

Уже отмечалось, что ЛС усиливают торможение катодной реакции катионами цинка, аналогичный эффект проявился и в случае смесей ОЭДФЦ и ЛС. ЛС1 практически не влияет на кинетику электродных реакций, но вводимый совместно с ОЭДФЦ он преимущественно способствует замедлению катодного процесса, причем большая добавка ЛС вызывает большее его торможение. Иным образом действует ЛС2 - он вызывает повышение E_k и замедляет оба электродных процесса, в большей степени влияя на анодный. Такие же отличия наблюдаются и в действии его смесей с ОЭДФЦ. ЛС2, как и ЛС1, усиливает ингибирование катодной реакции фосфонатом, но варьирование состава смеси не изменяет этой картины – катодные кривые практически совпадают для всех составов. Анодное растворение металла также замедляется, причем смешанные составы не уступают в эффективности ОЭДФЦ.

В боратном буфере, содержащем 0,01 М NaCl ОЭДФЦ снижает плотность тока пассивации i_n , но с превышением некоторой $C_{\text{ин}}$ она снова

растет. Такое ускорение анодной реакции при высоких концентрациях фосфоната объясняется образованием растворимых комплексов с катионами железа, при меньших же концентрациях превалирует влияние адсорбции комплексоната и формирования на поверхности или вблизи нее труднорастворимых полиядерных комплексов.

ЛС также сначала замедляет растворение железа, снижая i_n , хотя и в меньшей степени, чем ОЭДФЦ. Однако с увеличением концентрации до достижения пороговой величины i_n возрастает. По аналогии с фосфонатами подобную зависимость влияния концентрации ЛС на активное растворение железа также можно отнести к их способности образовывать растворимые комплексы с катионами металла. Помимо этого причиной стимулирования коррозии в присутствии ЛС может быть их способность диспергировать продукты коррозии, барьерное действие которых этим нивелируется.

Таким образом, несмотря на близость химического состава исследованных полимеров, их влияние на коррозию стали в воде при их самостоятельном применении и в смесях с ОЭДФЦ может заметно различаться. Это связано с различиями в исходном растительном сырье, молекулярной массе, концентрации и химической природе примесей. Однако оба продукта дают возможность получения на их основе эффективных смесевых ингибиторов коррозии.

В четвертой главе рассмотрено ингибирование коррозии стали солью катионактивного полимера - анавидином и композициями на его основе.

При $t = 20^\circ\text{C}$ в МВ1 анавидин снижает коррозию стали в 20 раз при $C_{\text{ин}} \geq 50$ мг/л. Существенно, что в воде содержащей в 5 раз больше хлоридов и сульфатов, т.е. в МВ2, высокая степень защиты ($Z \geq 90\%$) достигается при $C_{\text{ин}}$ лишь в 1.5 раза выше. Анавидин вызывает облагораживание потенциала стали причем тем в большей степени, чем выше концентрация полимера. Несмотря на это в его присутствии локальной коррозии низкоуглеродистой стали не наблюдается, что является несомненным достоинством анавидина. По-видимому, анавидин замедляет не только анодное растворение железа, но

и катодную реакцию восстановления O_2 . В результате этого потенциал свободной коррозии стали может оставаться отрицательнее $E_{пт}$. Это предположение подтверждается поляризационными кривыми, полученными в коррозивной воде MB2. Уже небольшие добавки анавидина заметно увеличивают катодную поляризуемость (P_k), которая на участке плотностей тока от 0 до 30 мкА/см^2 составляет 300, 1100 и $2200 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ соответственно при $C_{ин} = 0, 50$ и 100 мг/л . Анодная поляризуемость: $P_{ан} = 133, 633$ и $1800 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$.

Анодные поляризационные кривые, полученные в боратном буферном растворе, содержащем 0.01 М NaCl позволяют оценить пассивирующие свойства анавидина (рис. 2).

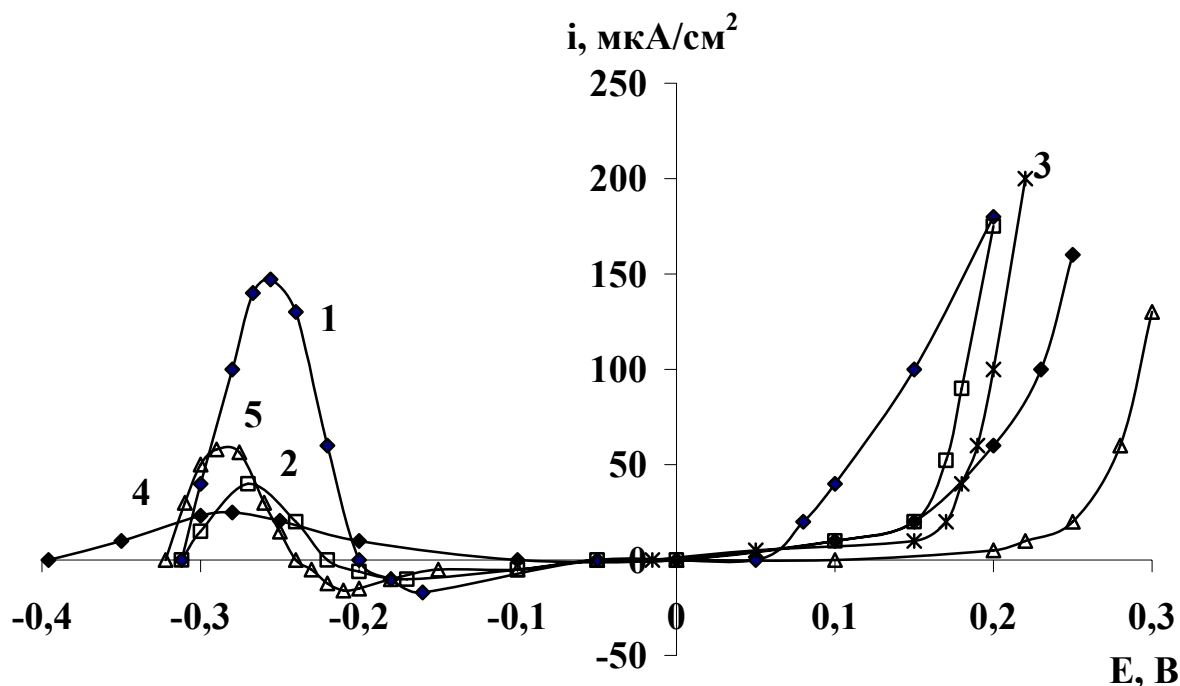


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые железа в боратном буферном растворе (рН 7.4, 20°C), содержащем 0.01 М Cl^- , без (1) и с добавками анавидина (мг/л): 10 (2), 25 (3); $100 \text{ мг/л NaH}_2\text{PO}_4$ (4); 25 мг/л NaNO_2 (5).

Уже при $C_{ин} = 10 \text{ мг/л}$ он значительно снижает i_n , а при 25 мг/л железо самопроизвольно пассивируется. Несколько увеличивается и $E_{пт}$, что свидетельствует о способности ингибитора препятствовать локальной

депассивации железа. Столь заметное пассивирующее действие анавидина и то, что в его присутствии не происходит локализации коррозии, выгодно отличает его не только от ранее исследованных анионоактивных ЛС и ПА, но и их смесей с ОЭДФЦ. Даже такой сильный пассиватор, как нитрит натрия не переводит железо в пассивное состояние при столь низкой концентрации (рис. 2). Пассивирующее действие анавидина нельзя отнести к наличию в нем фосфата, поскольку в присутствии самого NaH_2PO_4 даже при $C_{\text{ин}} = 100$ мг/л самопроизвольной пассивации железа не происходит.

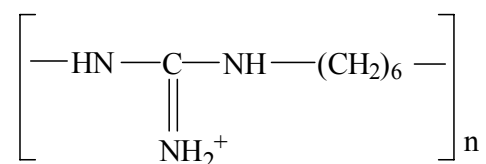
Несмотря на рассмотренные выше преимущества анавидина нами обнаружен и его недостаток – высокая чувствительность защитного действия к температуре. Так, при увеличении ее всего лишь до 40°C , для достижения высокой $Z > 90$ % в МВ1 необходима $C_{\text{ин}} \geq 130$ мг/л, а в МВ2 она не наблюдается даже при $C_{\text{ин}} = 200$ мг/л. Это позволяет предположить, что важную роль в защитном действии анавидина играет его физическая адсорбция, которая уменьшается с увеличением температуры.

Возможными причинами снижения противокоррозионной эффективности анавидина могут быть, во-первых, его слабая способность конкурировать при адсорбции с агрессивными ионами, а во-вторых, то, что при повышении температуры на начальном этапе скорость коррозии значительно превосходит скорость формирования защитных слоев, в результате чего образуются неоднородные покрытия, обладающие более слабыми защитными свойствами.

Для более полного представления о влиянии анавидина на коррозию стали было проведено РФЭ исследование поверхности стали, обработанной в растворе этого ингибитора коррозии. Для РФЭ исследования образцы из стали предварительно активировали в боратном буфере с рН 7.4, после отключения активации выдерживали до установления потенциала свободной коррозии и вводили 100 мг/л анавидина. Критерием формирования защитной пленки служил резкий рост потенциала и установление его постоянного

значения $E_{\text{кор}} = 0.02$ В по водородной шкале (в фоне $E_{\text{кор}} = -0.31$ В). Обработку образца проводили в динамических условиях ($V = 0.8$ м/с).

Раствор полимера содержит фосфаты, а исходя из структуры единичного фрагмента полимерной цепочки, в котором один атом азота протонирован, при этом на три атома азота приходится один фосфат-ион.



Измеренные интенсивности РФЭ спектров N1s и P2p электронов, для капли полимера, высушенной на нейтральной подложке, дают соотношению N/P = $(10 \pm 0.7):1$. Это примерно соответствует соотношению азота в звене полимера к фосфату 3:1.

Анализ поверхности образцов, выдержанных в растворе содержащем 100 мг/л анавидина или 24 мг/л PO_4^{3-} (это примерно соответствует содержанию фосфат ионов в анавидине) приводит к содержанию элементов, представленному в таблице 1. После отмывки образцов (независимо от растворителя) соотношение элементов меняется, количество углерода и кислорода уменьшается, а фосфора и железа – увеличивается.

Существенно, что при выдержке образцов в растворах, содержащих лишь дигидрофосфат натрия (№3), содержание фосфата на поверхности несколько ниже, чем для образцов, выдержанных в растворах анавидина.

Таблица 1

Элементный состав поверхностных слоев по данным РФЭС

№	Ингибитор	Элемент (%)				
		C	O	N	P	Fe
1	Анавидин (Не отмыт)	47.5	37.3	11.9	1.6	1.5
2	Анавидин (Отмыт)	44.2	33.9	10.0	5.3	6.4
3	NaH_2PO_4 на восстановленной поверхности стали (Отмыт)	55.6	34.0	-	2.2	8.2

4	NaH ₂ PO ₄ на окисленной поверхности стали (Отмыт)	43,9	36,0	-	0,4	19,7
---	--	------	------	---	-----	------

При рассмотрении положения пиков O1s, Fe2p_{3/2}, Fe3p и P2p, которые наблюдаются при обработке железа в исследуемых растворах, замечено, что ни в одном случае не наблюдаются те энергии связи, которые соответствовали бы фосфату железа. Можно предположить, что на поверхности формируется протонированный фосфат, который участвует в связи с железом и в свою очередь связан ОН-группами между собой. В связи с этим при проведении расчетов толщин нами принималось, что на поверхности оксигидроксида железа формируется слой соединения типа Fe(H₂PO₄)₃·xH₂O.

Для не отмытых образцов расчет был сделан в предположении следующей последовательности слоев – верхний слой - несколько мономолекулярных слоев осевших паров диффузионного масла (0.75 нм), затем слой гидроксильных ионов и воды (2.06 нм), слой полимерного ингибитора (4.78 нм), кислого фосфата железа (гидратированного) (2.08 нм), затем оксигидроксид железа. Пик металлического железа не наблюдался.

В таблице 2 представлены расчеты толщин слоев, которые формируются на поверхности образцов при различной обработке.

Таблица 2

Рассчитанные толщины поверхностных слоев на образцах Ст3 при разной обработке

№	Ингибитор	Толщина слоя, нм			
		С-диффузионное масло	ОН	(C ₇ H ₁₃ N ₃ ⁺) _n	Fe(H ₂ PO ₄) ₃
1	Анавидин, не отмыт	0.97	1.54	4.51	3.04
2	Анавидин, отмыт	1.03	0.11	1.58	3.54

3	NaH_2PO_4	2.46	0.31	-	0.77
---	---------------------------	------	------	---	------

Если поверхность отмытого образца потравить ионами аргона (5 кВ, 100мА, 120 сек) изменяется вид спектра Fe2р электронов, в котором появляется плечо при 707.0 эВ, соответствующее металлическому железу. Таким образом, при равномерном покрытии образца толщина образованных поверхностных слоев (включая поверхностные оксиды железа) не превышает 12 ± 3 нм. В этом случае расчет толщин соответствующих слоев указывает на постепенное удаление полимерного слоя, а также слоя фосфата железа.

При бомбардировке образца пучком ионов аргона соединения разрушаются и слои перемешиваются. Учитывая это, можно лишь оценить толщины слоев: слои загрязнения (0.31 нм), разрушенный полимер (0.29 нм), разрушенный фосфат (2.66), Fe_3O_4 (1.22 нм), железо металлическое.

Таким образом, при выдержке образцов стали Ст3 в растворе анавидина на поверхности формируются наноразмерные слои - тонкий слой оксида железа, на котором располагается слой рыхлого фосфата железа (не более 3-4 нм), покрытый мономолекулярными слоями (от 3 до 5) полимерного соединения.

Учитывая биоцидные свойства анавидина и отсутствие локализации коррозии при защите стали представляется важным разработка на его основе нового более эффективного ингибитора коррозии стали. Однако попытки улучшить ситуацию использованием смеси анавидина с гексаметафосфатом натрия, ОЭДФЦ, фталатом калия и некоторыми другими ингибиторами не дали желаемого результата. В одних случаях защитные свойства композиции слишком мало отличались от таковых для самого полимера, в других появлялся осадок, свидетельствующий об образовании нерастворимых соединений. Определенного увеличения защиты стали можно достигнуть использованием смесей анавидина с небольшими добавками окислителя. Например, требуется ввести в такую смесь лишь 20% нитрита натрия (по массе), чтобы при $t = 20^\circ\text{C}$ эффективная $C_{\text{ин}}$ снизилась в 1.2 – 1.4 раза. При $t =$

40°C применение смеси анавида с окислителем также требует увеличения $C_{ин}$ в MB1, но в меньшей степени, чем для самого полимера. Однако в случае MB2 такая добавка окислителя мало помогает анавиду защищать сталь от коррозии.

В связи с этим на основе анавида был разработан новый ингибитор коррозии с бактерицидными свойствами - ИФХАН-43, который не только более эффективен, то есть может применяться при меньших концентрациях, но и не столь чувствителен к влиянию t . Его преимущества заметней в MB2 при $t = 40^\circ\text{C}$, когда высокая степень защиты стали ($Z = 95\%$) достигается уже при $C_{ин} = 75$ мг/л. Изменение pH в пределах 5 – 9 практически не сказывается на защитных свойствах ИФХАН-43. Локализации коррозии в присутствии ИФХАН-43 также не наблюдали, что несомненно является достоинством этого ингибитора. Как и следовало ожидать, композиция на основе анавида – ИФХАН-43 замедляет обе электродные реакции на железе (рис. 3).

Следует отметить и возрастание защитного эффекта ингибитора ИФХАН-43 с увеличением продолжительности испытаний (табл. 3). Увеличение времени экспозиции образцов в обеих модельных водах до 12 ч показало рост величины Z на несколько процентов. Это свидетельствует о том, что основные коррозионные потери происходят в начальный момент времени, а после формирования защитной пленки на стали коррозия либо сильно замедляется, либо полностью прекращается. Более высокие

защитные эффекты в присутствии ИФХАН-43, по-видимому, связаны

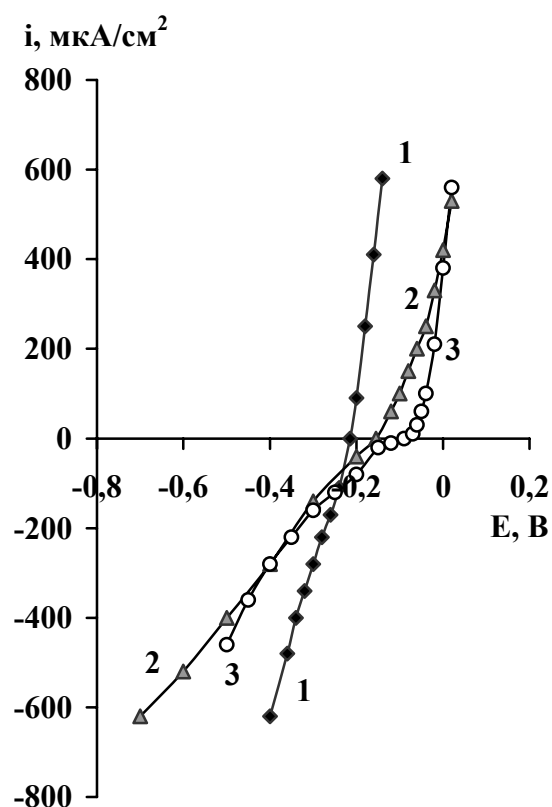


Рис. 3. Поляризационные кривые без (1) и с добавками 50 мг/л железа армко в МВ2 (20°C, pH 7.0) анавидина (2), 50 мг/л ИФХАН-43.

с тем, что анавидин образует на стали защитную пленку, которая обеспечивает основную защиту, а остальные компоненты играют вспомогательную роль, «залечивая» первоначальную несплошность покрытия и образующиеся дефекты.

Таблица 3

Влияние продолжительности коррозионных испытаний на эффективность защиты низкоуглеродистой стали ингибитором ИФХАН-43 при 20°C

Состав воды	C _{инн} , мг/л	6 часов		12 часов	
		K, г/(м ² сут)	Z, %	K, г/(м ² сут)	Z, %
МВ1	0	43.68	-	39.75	-
	50	2.20	94.96	1.10	97.23
МВ2	0	49.44	-	37.30	-
	75	4.67	91.1	3.50	96.57

Вместе с тем, упрощенные модели мягкой воды не дают полного представления об эффективности ингибиторов в реальной охлаждающей системе нефтехимического производства. Трудно предотвратимые выбросы нефтепродуктов в систему, ее заражение бактериями и появление в оборотной воде сероводорода вызывает необходимость испытания ингибиторов коррозии в более жестких условиях.

С этой целью были проведены исследования в тех же модельных водах, но содержащих 5 - 20 мг/л H₂S и 350 мг/л углеводородов (уайт-спирит). В МВ1, содержащей эмульгированные углеводороды и 5 мг/л H₂S, ИФХАН-43, хотя и несколько слабее, чем в отсутствие сероводорода, довольно эффективно замедляет коррозию. Так, при C_{инн} = 25 и 50 мг/л и t = 20°C степень защиты стали соответственно составляет 84 и 90%, а при 75 мг/л –

92.6%. При $t = 40^{\circ}\text{C}$ требуются большие концентрации ингибитора, но и в этом случае при $C_{\text{ин}} = 50$ и 75 мг/л коррозия замедляется на 93.8 и 94.7% (без сероводорода $Z = 96.6$ и 97.0% , соответственно). Увеличение $C_{\text{H}_2\text{S}}$ до 20 мг/л, конечно, в большей мере снижает эффективность действия ингибитора и при $C_{\text{ин}} = 50 \div 100$ мг/л $Z = 84 \div 89\%$

С увеличением коррозивности воды (переход от MB1 к MB2) также происходит ослабление защитного действия ингибиторов в присутствии эмульгированных углеводородов и H_2S . В этом случае, хотя и требуются повышенные $C_{\text{ин}}$, но возможно обеспечить $Z \geq 90\%$. Интересно, что присутствие H_2S иногда способно улучшить защиту стали небольшими добавками ИФХАН-43, что обусловлено облегчением адсорбции анавицина. При $t = 40^{\circ}\text{C}$ требуется содержание в растворе ИФХАН-43 несколько выше: $C_{\text{ин}} = 75$ и 100 мг/л соответственно обеспечивает $Z = 90.1$ и 91.2% .

Поскольку на практике чаще всего применяется обработка ударной дозой ингибитора с последующим снижением рабочей концентрации, такая ситуация была смоделирована в лабораторных условиях. Из данных, представленных на рис. 4, видно, что даже в более агрессивной мягкой воде с повышенным содержанием хлоридов и сульфатов обработка ударной дозой ингибитора ИФХАН-43 формирует за несколько часов на стали защитную пленку, устойчивую при последующем снижении его $C_{\text{ин}}$ до 50 мг/л. Более того, при продолжительной выдержке стали в агрессивной воде с вдвое меньшей $C_{\text{ин}}$ скорость коррозии продолжает снижаться, обеспечивая $Z > 90\%$. Следовательно, при антикоррозионно-бактерицидной обработке охлаждающей системы можно не опасаться снижения $C_{\text{ин}}$ вдвое, которое происходит вследствие потерь воды и ее восполнения (продувки). Однако снижение $C_{\text{ин}}$ надо контролировать периодическим анализом воды. Об этом свидетельствует моделирование ситуации в лабораторных условиях. Так, после 11ч обработки такими дозами и снижения $C_{\text{ин}}$ до 25 мг/л скорость коррозии начинает расти. Хотя она даже через 20 ч не достигает величины

устанавливающейся в таком растворе без ингибитора, остаточный ингибирующий эффект невелик и требует усиления.

С целью проверки работоспособности ингибитора ИФХАН-43 в реальных условиях проведены его испытания в образцах воды с блоков обратного водоснабжения Ангарского НПЗ и ОАО «Гродно Азот». Полученные результаты показывают, что в этих случаях ИФХАН-43 обнаруживает даже большую эффективность, чем в модельных средах, его защитная концентрация колеблется в пределах 5 – 25 мг/л.

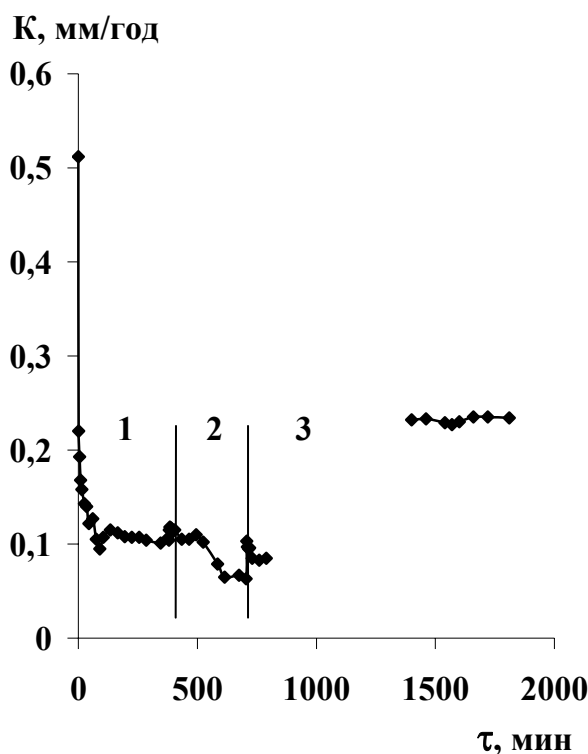


Рис. 4. Изменение мгновенной скорости коррозии стали Ст3 во времени в воде, содержащей 150 мг/л NaCl, 350 мг/л Na₂SO₄, 350 мг/л уайт-спирита, 5 мг/л H₂S при введении в нее 100 мг/л ингибитора ИФХАН-43 (1) и последующем разбавлении $C_{ин}$ до 50 (2) и 25 мг/л (3). $t = 20^{\circ}\text{C}$.

ВЫВОДЫ

1. Антикоррозионные свойства водорастворимых полиакрилатов зависят от их молекулярной массы, но их самостоятельное применение не обеспечивает высокого защитного эффекта. Добавки солей цинка не повышают его. Более эффективными оказываются композиции ПА с ОЭДФЦ, которые способны обеспечить надежную защиту стали от коррозии.
2. Влияние сульфатированных водорастворимых олигомеров на коррозию железа в нейтральной водном растворе неоднозначно, даже при их относительно близкой химической структуре. Сульфатированный

нафталинформальдегидный олигомер и лигносульфонаты стимулируют коррозию стали, а сульфатированный меламинформальдегидный олигомер при $C = 100$ мг/л существенно тормозит коррозию стали. Повысить эффективность этого ингибитора можно добавками солей цинка.

3. Исследованные ЛС не являются ингибиторами коррозии, но ЛС1 значительно усиливает торможение катодной реакции солями цинка и защиту стали известным ингибитором ОЭДФЦ.

4. Известный биоцид - анавидин способен не только пассивировать низкоуглеродистую сталь в нейтральном растворе, но и при концентрациях меньших, чем необходимо для полного подавления коррозии в исследованных коррозивных водах, ингибировать ее без локализации растворения стали.

5. При пассивация низкоуглеродистой стали анавидином в водных растворах на ее поверхности формируются защитная пленка, толщина которой согласно РФЭ-анализу не превышает 12 ± 3 нм. Она состоит из тончайшего слоя окисленного железа, на котором располагается слой фосфата железа (с общей толщиной этих слоев не более 3-4 нм), покрытый 3 - 5 мономолекулярными слоями полимерного соединения.

6. Повысить эффективность защиты стали анавидином и уменьшить его защитную концентрацию можно используя его в композиции с окислителем и другими добавками. Анавидин и разработанная на его основе композиция ИФХАН-43 являются ингибиторами смешанного типа, замедляющими обе электродные реакции на железе.

7. ИФХАН-43 намного эффективней анавидина и сохраняет высокие защитные свойства даже в присутствии эмульгированных углеводов и сероводорода, что делает возможным его применение в оборотных системах нефтеперерабатывающих производств.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Кузнецов Ю. И., Чиркунов А. А., Стороженко Т. Ю. Ингибирование коррозии низкоуглеродистой стали сульфированными олигомерами. // Коррозия: материалы, защита. - 2005. - № 4. - С. 30-34.
2. Кузнецов Ю. И., Чиркунов А. А. О совместной защите стали от коррозии цинкфосфонатом и лигносульфонатами. // Коррозия: материалы, защита. - 2006. - № 6. - С. 23-27.
3. Чиркунов А. А., Кузнецов Ю. И., Томин В. П. Ингибирование коррозии низкоуглеродистой стали в мягких водах анавидином. // Коррозия: материалы, защита. - 2007. - № 4. - С. 18-23.
4. Кузнецов Ю. И., Зинченко Г. В., Чиркунов А. А. О возможности защиты систем оборотного водоснабжения нефтеперерабатывающих заводов от коррозии и отложений ингибиторами. // Коррозия: материалы, защита. - 2007. - № 6. - С. 27-32.
5. Чиркунов А. А., Кузнецов Ю. И., Казанский Л. П. Формирование защитных слоев на низкоуглеродистой стали ингибитором коррозии на основе анавидина. // Коррозия: материалы, защита. - 2007. - № 9. - С. 27-32.
6. Чиркунов А. А., Кузнецов Ю. И., Гусакова М. А. Защита низкоуглеродистой стали в водных растворах лигносульфонатными ингибиторами. // Защита металлов. – 2007. - Т. 43. – № 4. – С. 396 -401.
7. Зинченко Г. В., Кузнецов Ю. И., Чиркунов А. А. О защите стали от коррозии в воде смесевыми ингибиторами на основе 1-гидроксиэтан-1, 1-дифосфонатов Me (II). Тезисы докладов II Всероссийской конференции “Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах”. Материалы конференции. Воронеж. 2004. Т.1. С.69.
8. Кузнецов Ю. И., Чиркунов А. А. Защита низкоуглеродистой стали от коррозии водорастворимыми полимерами. Тезисы докладов Международной конференции «Физико-химические основы новейших

технологий XXI века», посвященной 60-летию ИФХ РАН. Москва. 29 мая -4 июня 2005.

9. Чиркунов А. А., Савельев А.С. Ингибирование коррозии низкоуглеродистой стали композициями на основе фосфонатов и водорастворимых полимеров. Тезисы докладов III Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах». Материалы конференции. Воронеж. 2006. Т.1. С.259.
10. Чиркунов А. А. Ингибирование коррозии железа и стали водорастворимыми полимерами. Тезисы докладов Всероссийской конференции «Современные подходы к проблемам физико-химии и катализа». Материалы конференции. Новосибирск. 2007. С.200.
11. Чиркунов А. А., Кузнецов Ю. И. Защита металлов и сплавов от коррозии ингибиторами полимерного типа. Тезисы докладов Международной конференции «Актуальные вопросы авиационного материаловедения». Материалы конференции. Москва, ВИАМ. 2007. С.151 – 152.
12. Chirkunov A. A., Kuznetsov Yu. I. Water-soluble polymeric biocide as a new corrosion inhibitor. 1-st International Conference «Corrosion and material protection». Prague, Czech Republic. 1 - 4 October. 2007. Proceedings – Paper № 040.