



Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.
Фрумкина
РАН

ЗАЩИТА ВОДОБОРОТНЫХ СИСТЕМ ОТ КОРРОЗИИ С ПОМОЩЬЮ ИНГИБИТОРОВ

Ю.И. Кузнецов, А.А. Чиркунов

ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ - химические соединения или их композиции, присутствие которых в небольших количествах в агрессивной среде или на поверхности металла защищает металл от коррозии.

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ: адсорбция и/или образование труднорастворимых соединений с катионами защищаемого металла.

СЛЕДУЕТ ОТЛИЧАТЬ ОТ:

- конвертирующих составов, образующих более толстые различимые невооруженным глазом слои;
- лакокрасочных составов, хотя они часто содержат и ингибиторы коррозии;
- «уборщиков кислорода».

**ОРГАНИЧЕСКИЕ
НЕОРГАНИЧЕСКИЕ**

**БЛОКИРУЮЩЕГО
АКТИВАЦИОННОГО
СМЕШАННОГО ТИПА**

Ингибиторы

**АНОДНЫЕ
КАТОДНЫЕ
СМЕШАННОГО ТИПА**

ОКИСЛИТЕЛИ

АДСОРБЦИОННОГО ТИПА

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕГО ТИПА

ПОЛИМЕРНЫЕ ИНГИБИТОРЫ

Неорганические ингибиторы

Карбонаты кальция
Силикаты
Нитриты
Хроматы
Фосфаты и полифосфаты
Соли цинка
Молибдаты, гетерополисоединения

Применяются в составе различных смесей, поскольку в самостоятельном виде обычно малоэффективны

Цинкбихроматфосфатный применялся при беспродувочном режиме в ПО «Нижнекамскнефтехим», экологически опасен

Цинкполифосфатные на основе ГМФNa, ТПФNa и др. применялись на 11 водоблоках 6 НПЗ.

На ПО «Киришнефтеоргсинтез» в воде с общим солесодержанием 600 - 1400 мг/л (80 -150 мг/л Cl⁻, 200 - 800 мг/л SO₄²⁻), содержанием нефтепродуктов 10 -50 мг/л, общей жесткостью 4,0 - 4,6 мг-экв/л, щелочность 3,0 - 3,5 мг-экв/л и pH 6,2 - 8,2 применяли ГМФNa+ZnSO₄ (5:1) при этом 4 суток подавали ударную дозу, затем ее снижали. Годовой расход ГМФNa - 10 мг/л, а ZnSO₄ - 2 мг/л. Защитный эффект достигал 85%.

Органические ингибиторы

Фосфоновые кислоты и их комплексы

Карбоксилаты и их производные (амиды, сложные эфиры)

Сульфонаты

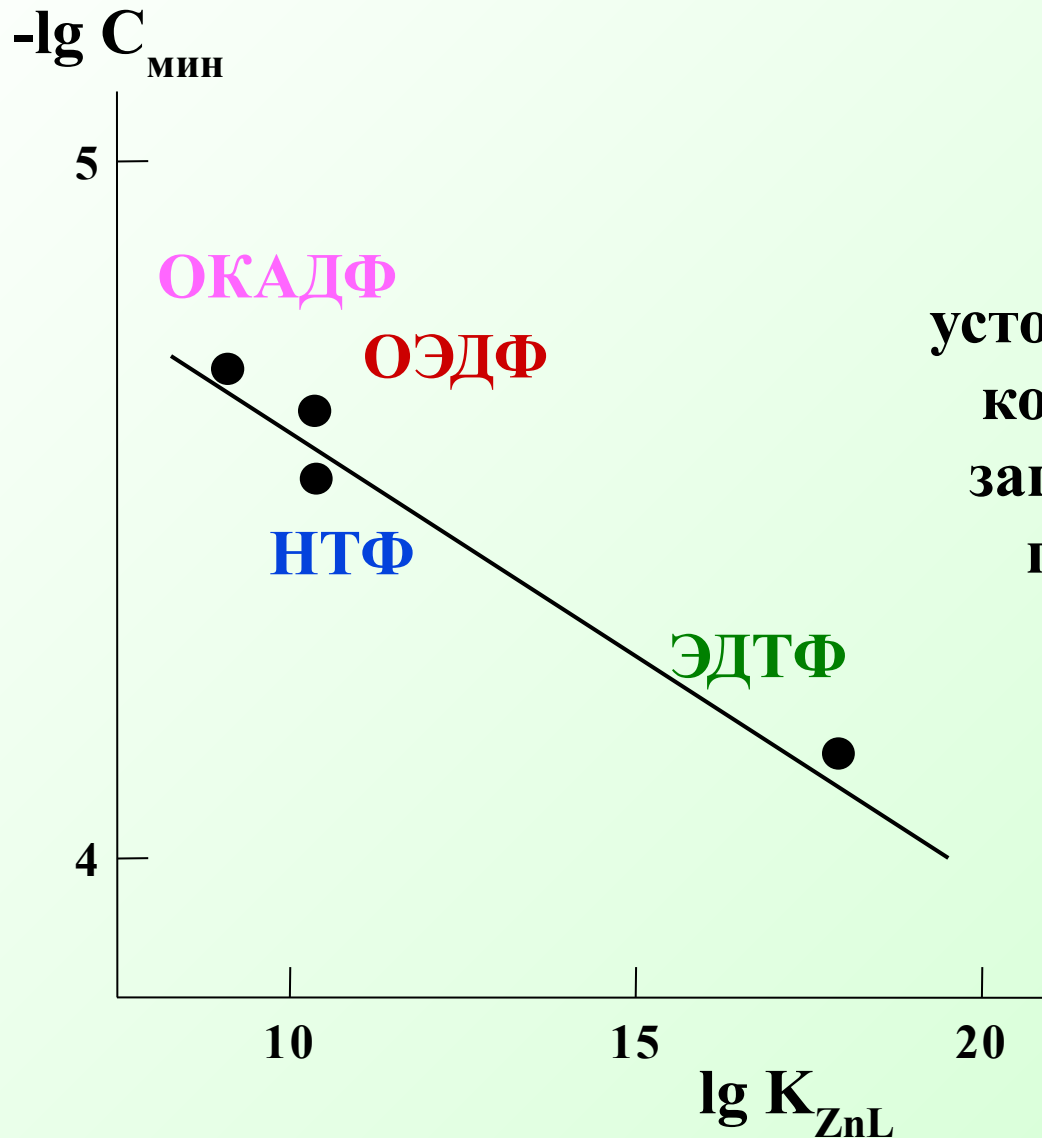
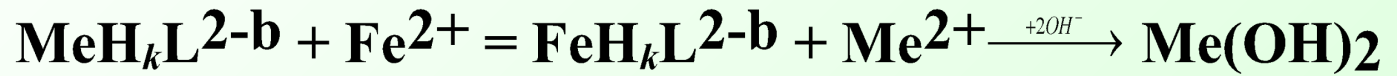
Гетероциклические соединения (преимущественно азолы)

Олигомеры и полимеры

Амины

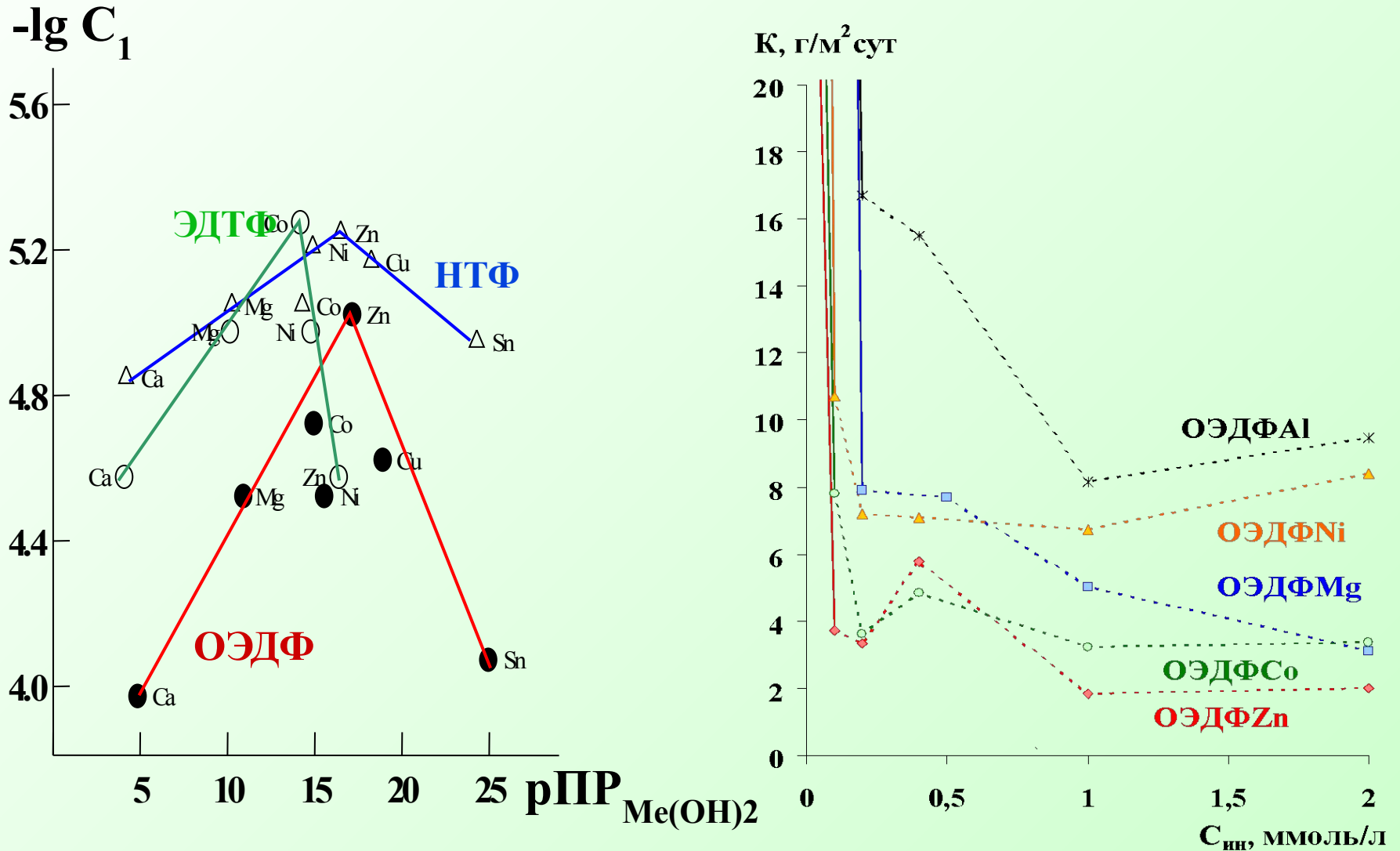
Танины

Наиболее широкое распространение получили ингибиторы на основе комплексов фосфоновых кислот



**Влияние констант
устойчивости фосфонатных
комплексов цинка на их
защитные концентрации
по отношению к Ст 3
в мягкой воде**

Влияние произведения растворимости гидроксидов металлов в фосфонатных ингибиторах на их защитные концентрации по отношению к Ст 3 в мягкой воде.



Цинкфосфонатные ингибиторы коррозии металлов и солеотложения в системах водоснабжения и охлаждения ИФХАН-Р, -32, -36, -42

Их компоненты, имея высокий ПДК в воде, относятся к малоопасным веществам, что позволяет сливать ингибированные ими воды в канализацию без загрязнения сточных вод.

Эффективны и стабильны при повышенных температурах и жестких водах (до 6 мг-экв/л Ca^{2+}), уменьшают солеотложение и не вызывают шламообразование.

Позволяют перейти на “беспродувочный” режим водооборотных систем. Составляют основу программ реагентной обработки воды в системах водо-, теплоснабжения и охлаждения, значительно снижающей экономические затраты и решающей проблему дефицита воды.

Цинкфосфонатные ингибиторы на основе ОЭДФЦ усиленные добавками нетоксичных органических соединений (ИФХАН-Р, ИФХАН-42) успешно использовали совместно с диспергаторами и биоцидами в программах водообработки на химических и других предприятиях СССР.

Бесцинковые ингибиторы

Их применение более безопасно в средах, где возможно наличие сероводорода.

Фосфоновые кислоты (ГМДТФ, НТФ, ФБТК) или фосфонаты с другими катионами (например Mg^{2+}).

Амины (катамин, четвертичные аммонийные соединения, «пленкообразующие амины»), обычно неэффективны в нейтральных средах, однако могут повышать защитные свойства других ингибиторов при наличии H_2S

Азолы (бензотриазол, бензотиазолы, имидазолы)

Танины

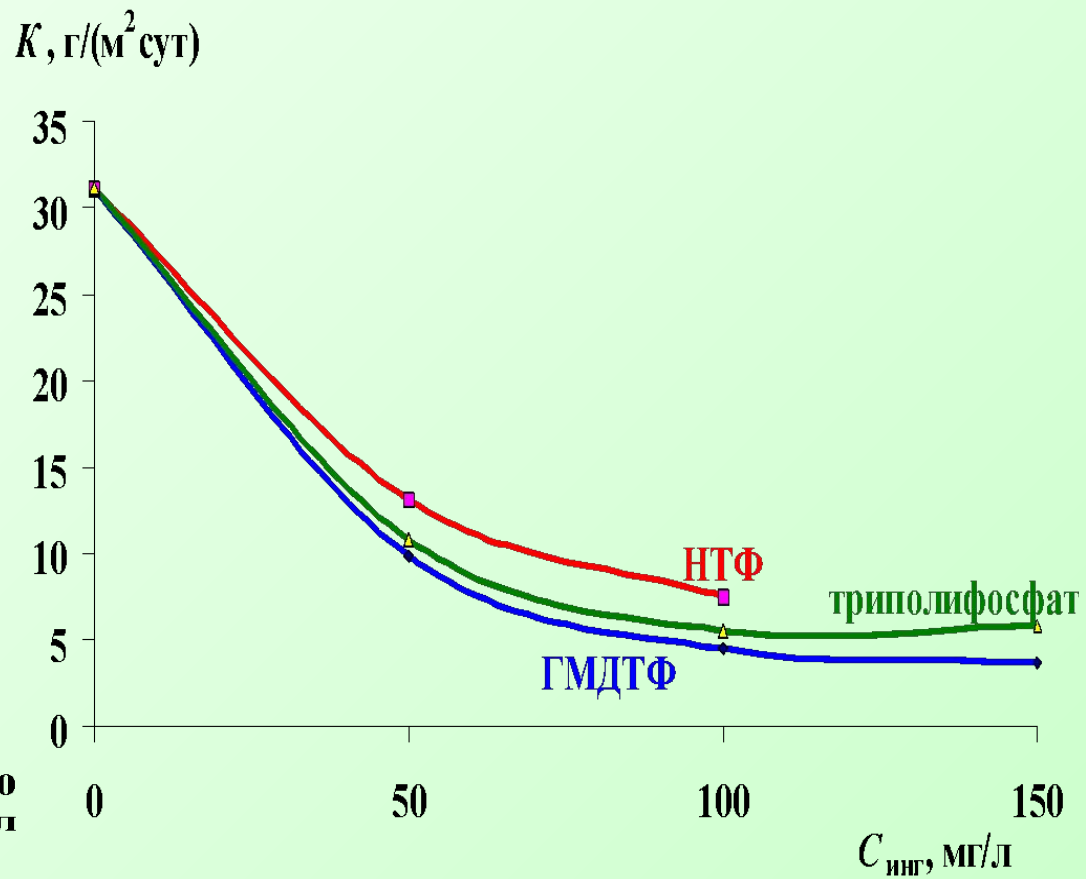
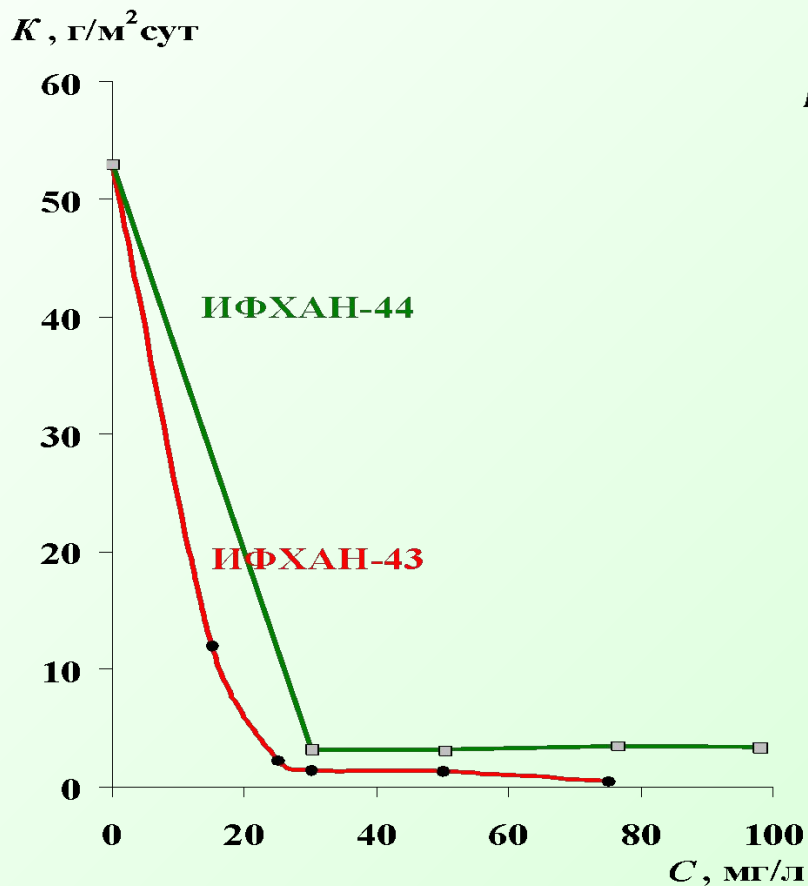
Водорастворимые полимеры (чаще – анионактивные, реже – катионактивные и неионогенные)

Фосфорсодержащие бесцинковые ингибиторы

Зависимость скорости коррозии стали от концентрации ингибиторов в оборотной воде НПЗ

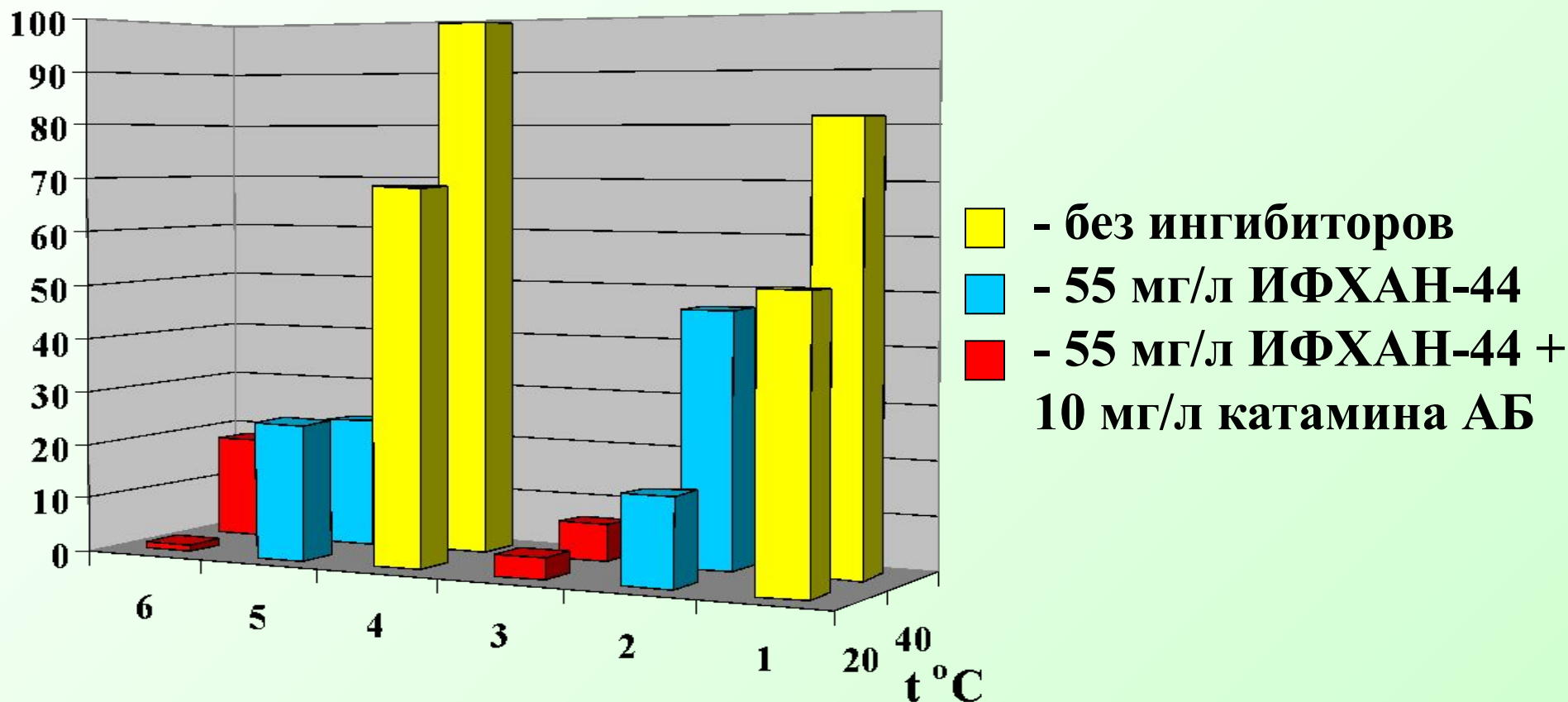
Зависимость скорости коррозии стали от концентрации ингибиторов в воде, содержащей (г/л):

CaCl_2 17,76; MgCl_2 6,7; Na_2SO_4 0,036;
 Na_2CO_3 0,24; NaCl 41,57.



Ингибитор коррозии и солеотложений ИФХАН-44

К, г/м² сут



1 - 3: 30 мг/л NaCl, 70 мг/л Na₂SO₄, 20 мг/л H₂S, 350 мг/л уайт-спирита

4 - 6: 150 мг/л NaCl, 350 мг/л Na₂SO₄, 20 мг/л H₂S, 350 мг/л уайт-спирита

Водорастворимые полимеры

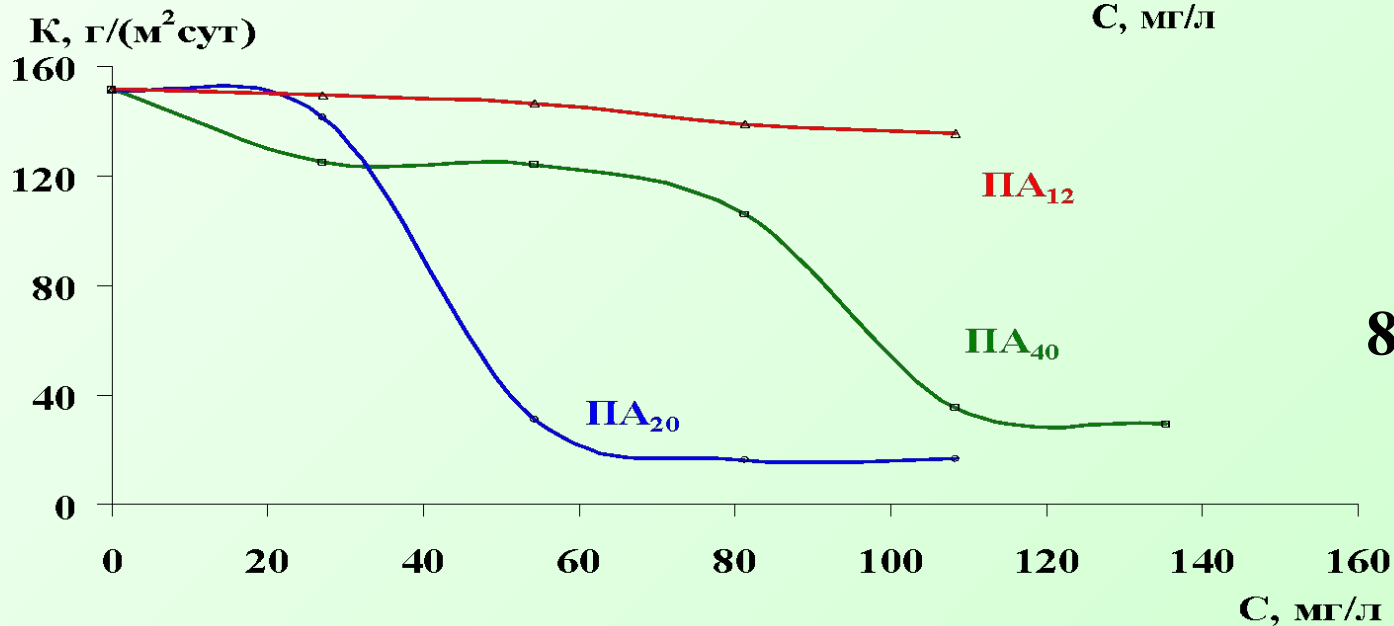
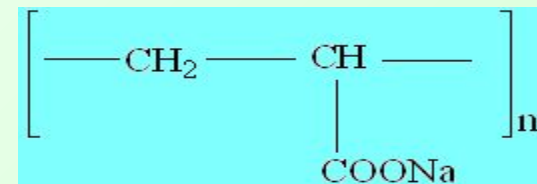
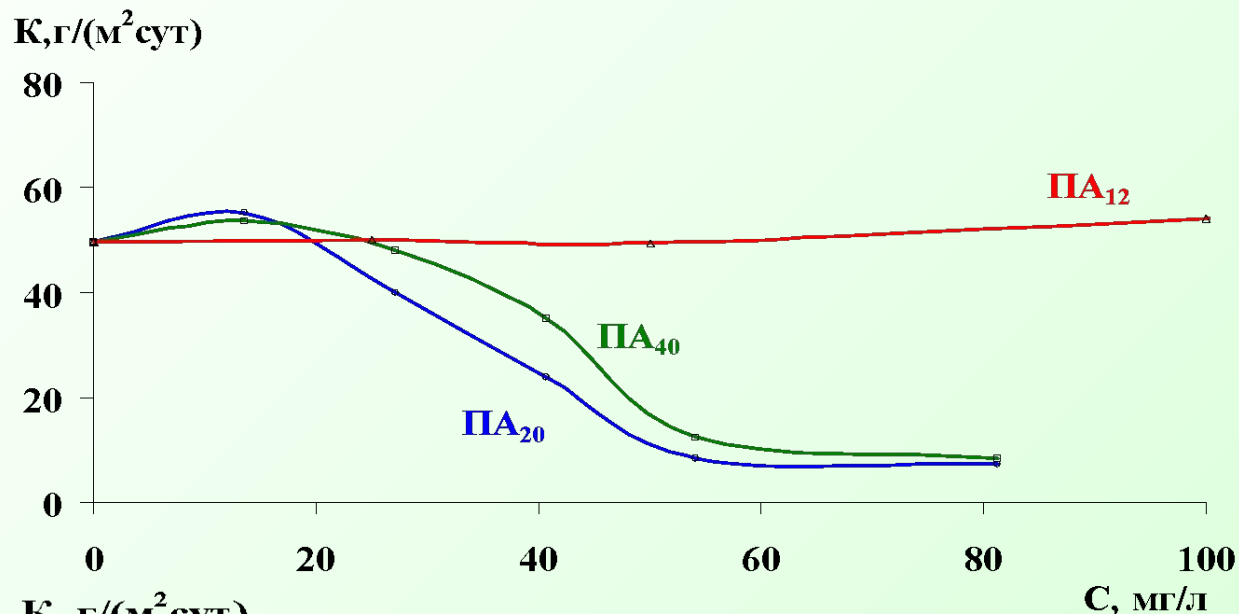
Анионактивные: сульфатированные олигомеры (лигносульфонаты, сульфированные смолы), поликарбоксилаты (полиакрилаты и др.) – обладают антинакипным и диспергирующим действием.

Катионактивные: полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ВПК - 402) – флокулянт, в нейтральных средах малоэффективен; полигексаметиленгуанидин фосфат – сильный биоцид, не вызывает локальной коррозии. Недостаток – защитный эффект чувствителен к температуре.

Неионогенные: поливинилпирролидон – также малоэффективен в нейтральных средах

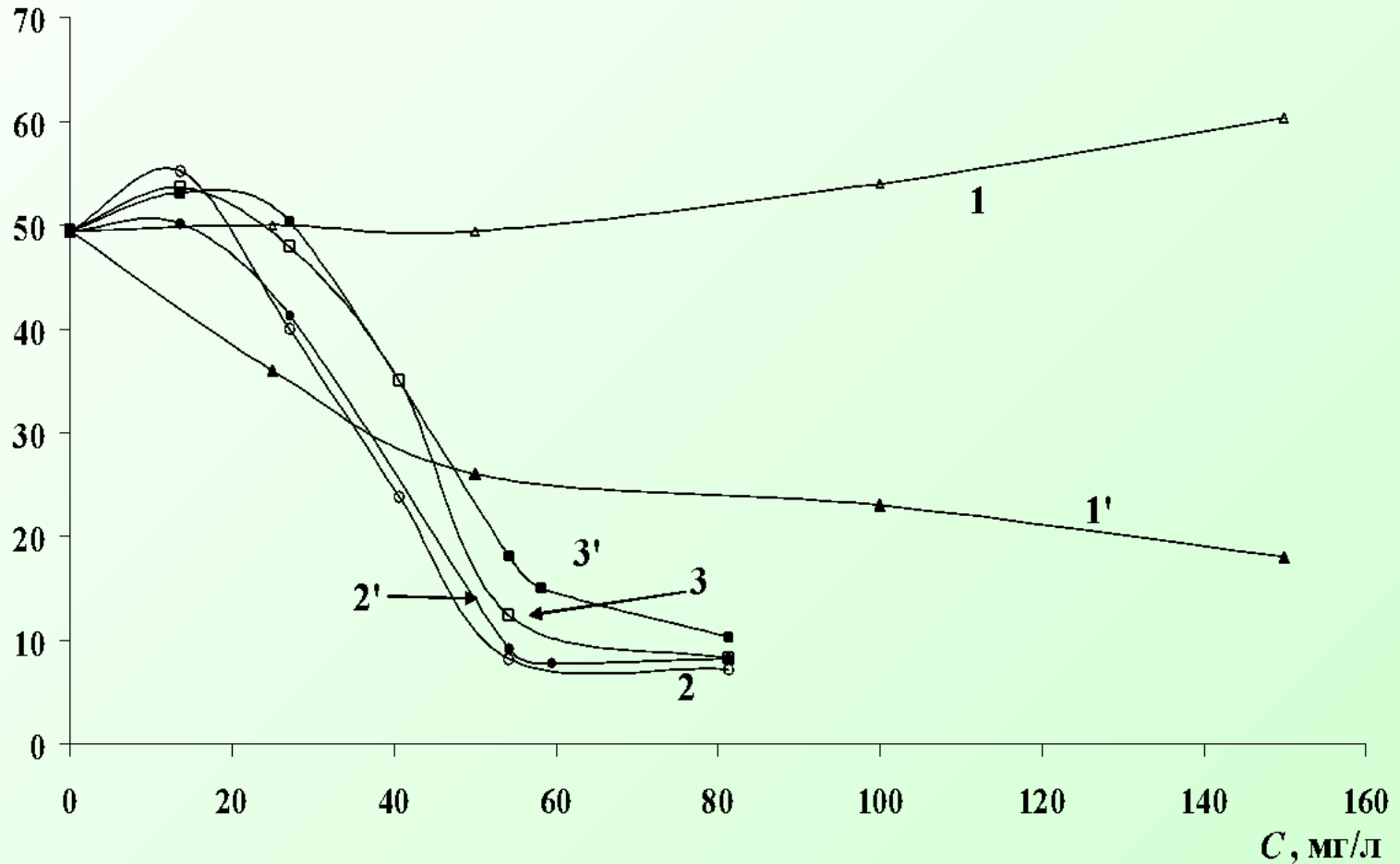
АНИОНАКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Зависимость скорости коррозии стали от концентрации полиакрилатов в воде содержащей 150 мг/л NaCl и 350 мг/л Na₂SO₄



Влияние катионов цинка на защитные свойства полиакрилатов

$K, \text{г}/(\text{м}^2 \text{сут})$



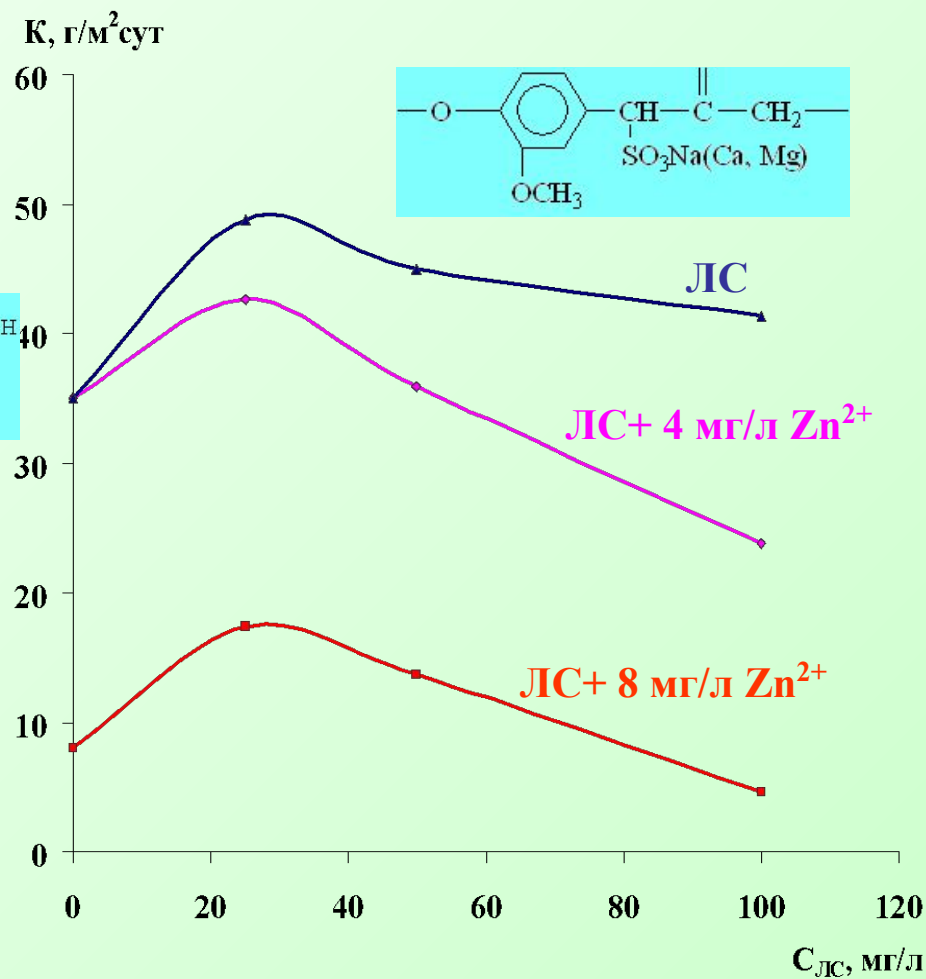
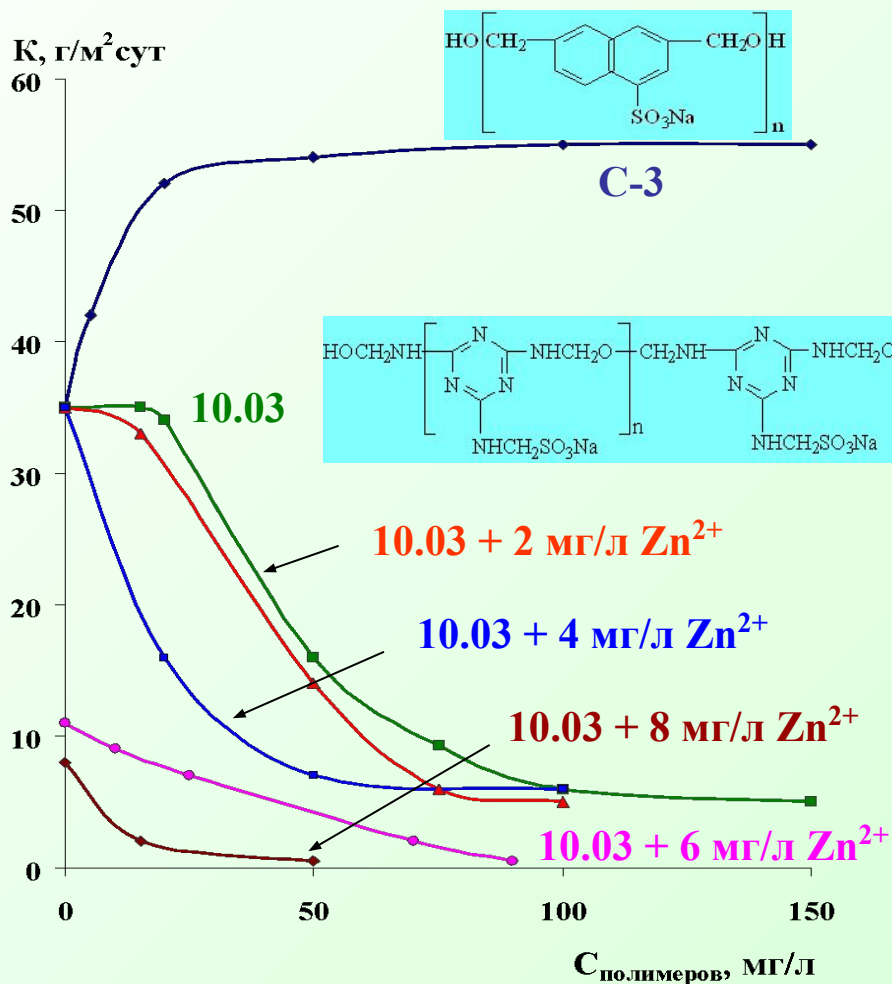
. Зависимость скорости коррозии стали Ст3 в мягкой воде от концентрации ПА (1-3) и их композиций с 4 мг/л Zn^{2+} (1'-3') при 20°C (а) и 80°C (б).
1, 1' – ПА12; 2, 2' – ПА20; 3, 3' – ПА40.

Зависимость скорости коррозии стали Ст3 в воде, содержащей 30 мг/л NaCl и 70 мг/л Na₂SO₄, от концентрации сульфатированных олигомеров и их композиций с Zn²⁺.

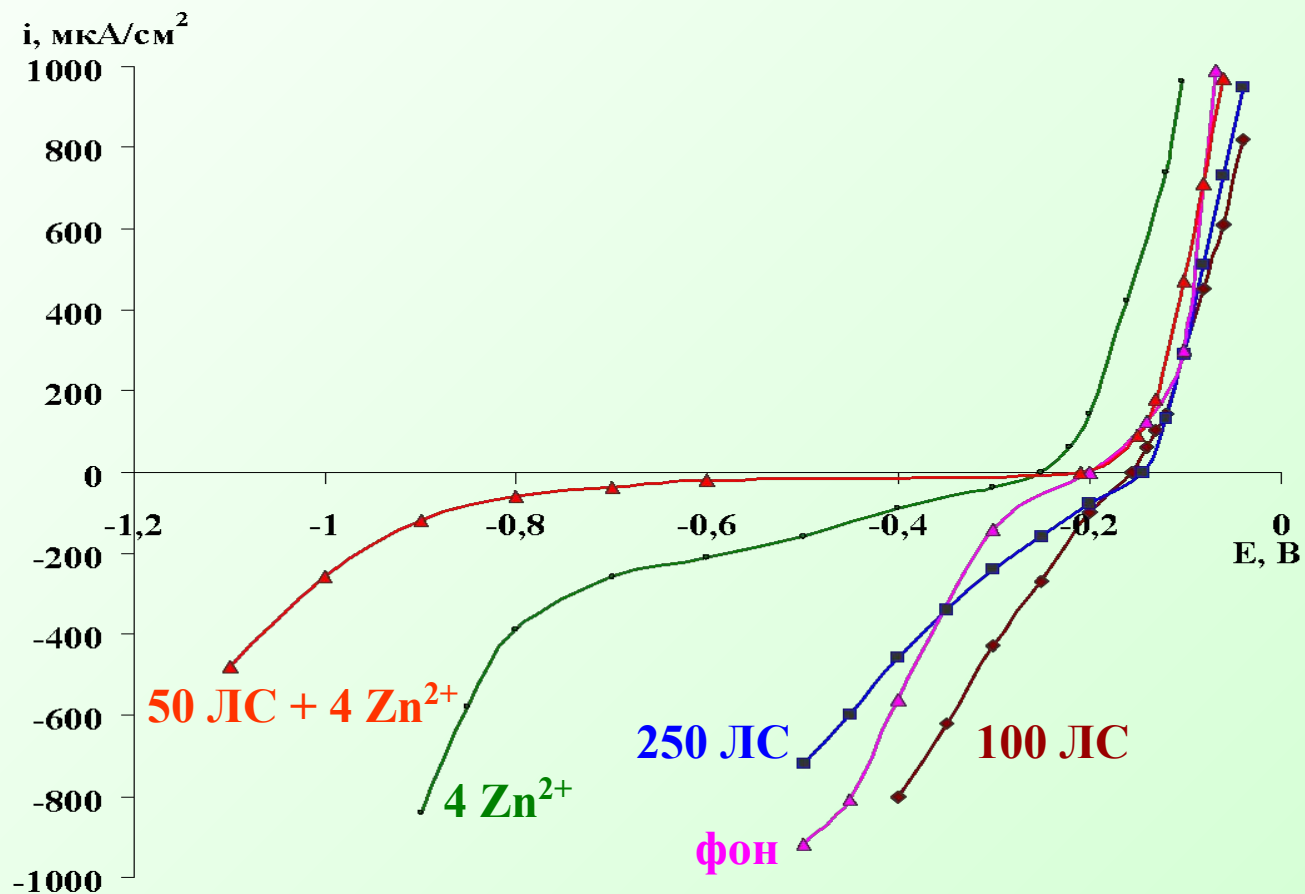
С-3 – нафталинформальдегидный

10.03 – меламинаформальдегидный

ЛС - лигносульфонат



Влияние ЛС и его композиции с Zn^{2+} на кинетику парциальных электродных реакций на стали



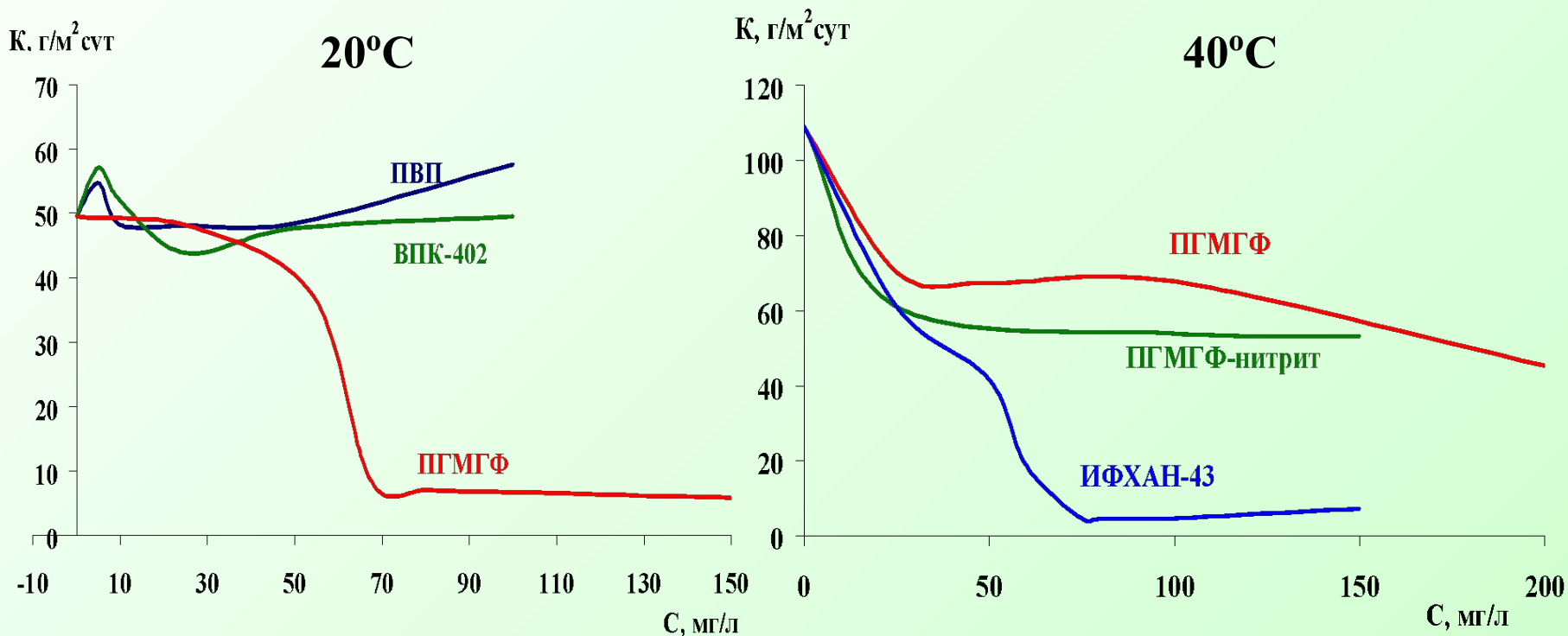
Усиление торможения катодного процесса позволяет предполагать, что такие ингибиторы будут «безопасными» в отношении возможности локальной депассивации

КАТИОНАКТИВНЫЕ И НЕИОНОГЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

ПВП –поливинилпирролидон

ВПК-402 - Полидиаллилметил-аммоний хлорид

ПГМГФ – полигексаметиленгуанидин фосфат



Зависимость скорости коррозии стали Ст3 в воде, содержащей 150 мг/л NaCl и 350 мг/л Na_2SO_4 , от концентрации водорастворимых полимеров.

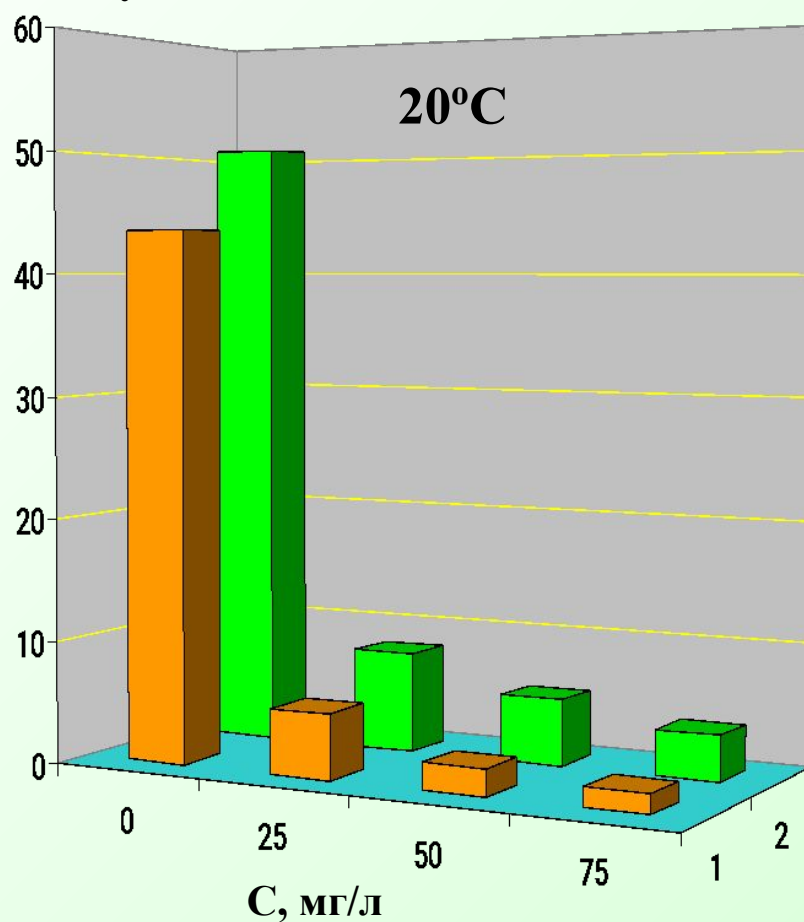
Ингибитор коррозии и биоотложений ИФХАН-43

1 – 30 мг/л NaCl, 70 мг/л Na₂SO₄

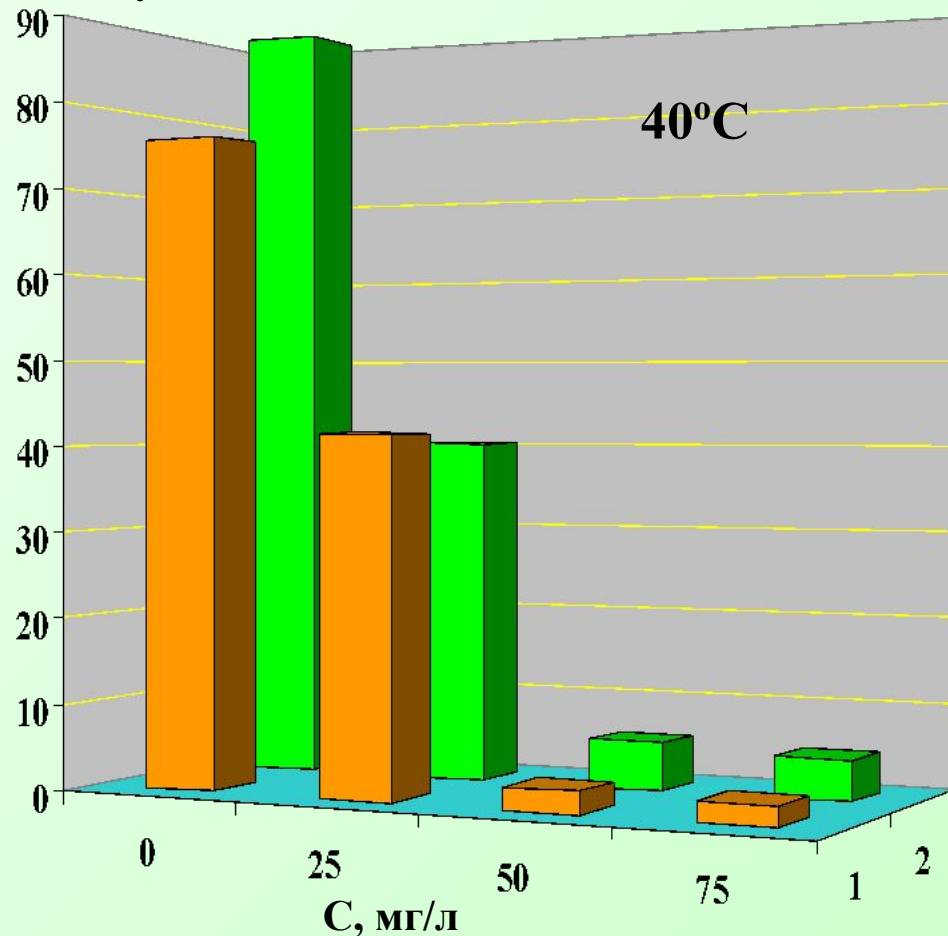
2 - 30 мг/л NaCl, 70 мг/л Na₂SO₄, 5 мг/л H₂S и 350 мг/л уайт-спирита

Продолжительность испытаний 6 ч, V = 0.8 v/c, Ст 3

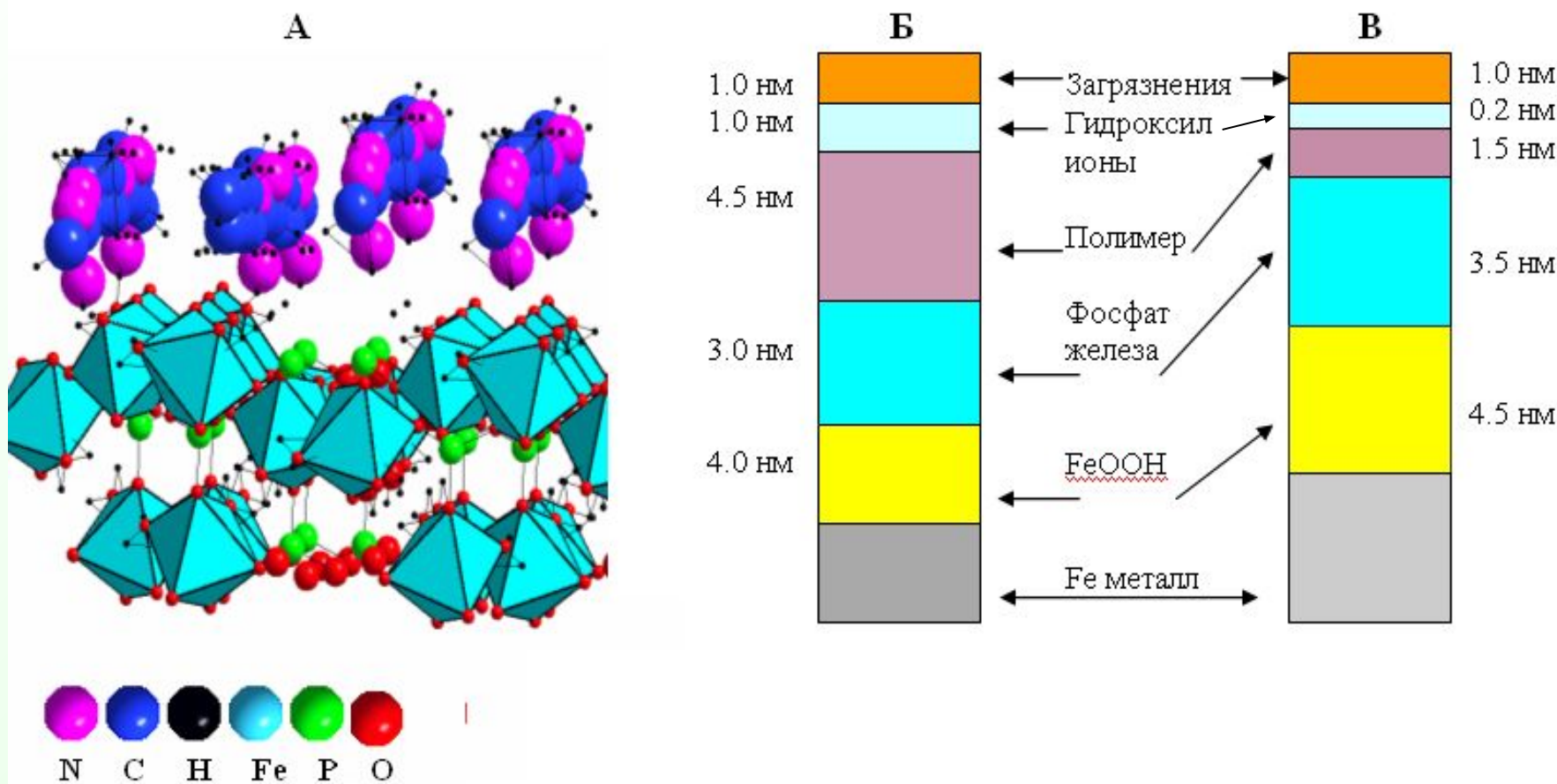
К, г/м²сут



К, г/м²сут



Вероятное расположение ПГМГФ и толщины слоев на поверхности Ст3 (по данным РФЭС)



А – расположение одного монослоя полимера на фосфате железа

Б – толщины слоев без отмывки поверхности

В- толщины слоев после отмывки поверхности

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- **Разработка новых эффективных ИК для реагентной обработки воды позволяет повысить безопасность и эффективность эксплуатации водооборотных систем.**
- **Существует возможность защиты таких систем экологически безопасными ингибиторами комплексного действия, не содержащими в своем составе катионов металлов, позволяющими защитить оборотные системы от коррозии и отложений.**
- **Наиболее перспективным представляется создание полифункциональных смесевых ИК, но при этом необходимо учитывать весь комплекс физико-химических свойств используемых компонентов, а также состав среды, в которой они будут применяться.**