

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2499083

СПОСОБ ЗАЩИТЫ СТАЛЬНОГО ОБОРУДОВАНИЯ ОТ КОРРОЗИИ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Патентообладатель(ли): **Чаусов Фёдор Фёдорович (RU)**

Автор(ы): **Чаусов Фёдор Фёдорович (RU)**

Заявка № 2012116101

Приоритет изобретения **20 апреля 2012 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **20 ноября 2013 г.**

Срок действия патента истекает **20 апреля 2032 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21)(22) Заявка: 2012116101/02, 20.04.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.04.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 20.04.2012

(45) Опубликовано: 20.11.2013 Бюл. № 32

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2344199 C2, 20.01.2009. RU 2235808
C2, 10.09.2004. RU 2100294 C1, 27.12.1997. US
4649025 A1, 10.03.1987. US 6468470 B1,
22.10.2002.

Адрес для переписки:

426065, г.Ижевск-65, а/я 3728, Ф.Ф. Чаусову

(72) Автор(ы):

Чаусов Фёдор Фёдорович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Чаусов Фёдор Фёдорович (RU)

(54) СПОСОБ ЗАЩИТЫ СТАЛЬНОГО ОБОРУДОВАНИЯ ОТ КОРРОЗИИ В ВОДНЫХ СРЕДАХ**(57) Формула изобретения**

1. Способ защиты стального оборудования от коррозии в водных средах, включающий контролирование содержания кислорода в водной среде в интервале от 0,1 до 6,0 мг/дм³ и введение в водную среду ингибитора - цинкового комплекса 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты, отличающийся тем, что после введения в водную среду указанного ингибитора осуществляют избирательное осаждение защитной пленки на коррозионные очаги поверхности стального оборудования путем обеспечения содержания в водной среде магния от 0,208 до 6,23 моль/м³, температуры водной среды от 35 до 95°С и рН водной среды от 5,8 до 11,1.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве цинкового комплекса 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты используют цинковый комплекс 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты, содержащий локализованную π-связь между атомами фосфора и кислорода.

3. Способ по любому из пп.1 и 2, отличающийся тем, что перед введением ингибитора в водной среде контролируют содержание магния титриметрическим, электрохимическим или фотоколориметрическим способом.

4. Способ по любому из пп.1 и 2, отличающийся тем, что в процессе введения ингибитора в водной среде периодически контролируют содержание магния титриметрическим, электрохимическим или фотоколориметрическим способом.

5. Способ по любому из пп.1 и 2, отличающийся тем, что перед введением ингибитора водную среду подвергают деаэрации до достижения концентрации

кислорода не более $6,0 \text{ мг/дм}^3$.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что деаэрацию водной среды осуществляют способом термической деаэрации.

7. Способ по п.5, отличающийся тем, что деаэрацию водной среды осуществляют способом вакуумной деаэрации.

8. Способ по п.5, отличающийся тем, что деаэрацию водной среды осуществляют взаимодействием с веществами, поглощающими кислород.

9. Способ по любому из пп.1 и 2, отличающийся тем, что в водную среду вводят магний в форме водорастворимого соединения до достижения содержания магния в водной среде не менее $0,208 \text{ моль/м}^3$.

RU 2 4 9 9 0 8 3 C 1



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2012116101/02, 20.04.2012**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.04.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **20.04.2012**

(45) Опубликовано: **20.11.2013** Бюл. № 32

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2344199 C2, 20.01.2009. RU 2235808 C2, 10.09.2004. RU 2100294 C1, 27.12.1997. US 4649025 A1, 10.03.1987. US 6468470 B1, 22.10.2002.**

Адрес для переписки:

426065, г.Ижевск-65, а/я 3728, Ф.Ф. Чаусову

(72) Автор(ы):

Чаусов Фёдор Фёдорович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

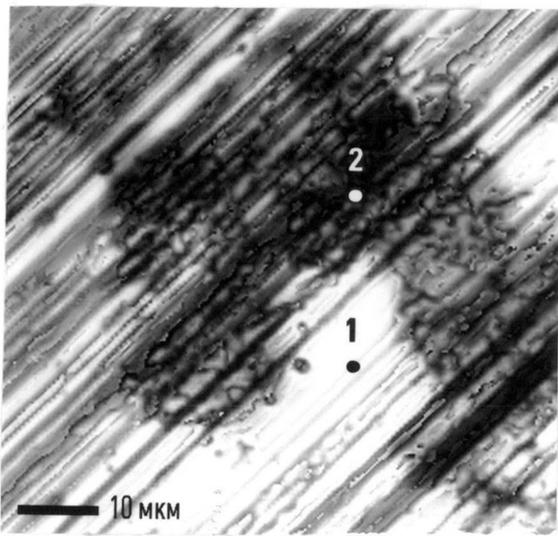
Чаусов Фёдор Фёдорович (RU)

(54) СПОСОБ ЗАЩИТЫ СТАЛЬНОГО ОБОРУДОВАНИЯ ОТ КОРРОЗИИ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

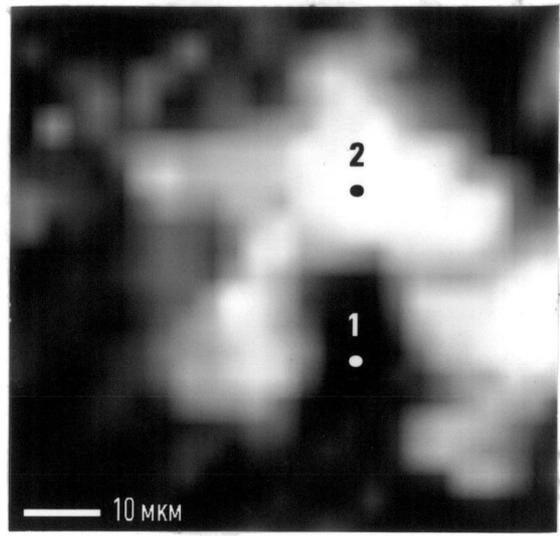
(57) Реферат:

Изобретение относится к защите стального оборудования, трубопроводов и систем водоснабжения от коррозии в водных средах. Способ включает контролирование содержания кислорода в водной среде в интервале от 0,1 до 6,0 мг/дм³ и введение в водную среду ингибитора - цинкового комплекса 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты. При этом после введения в водную среду указанного ингибитора осуществляют избирательное осаждение защитной пленки на коррозионные очаги поверхности стального оборудования

путем обеспечения содержания в водной среде магния от 0,208 до 6,23 моль/м³, температуры водной среды от 35 до 95°С и рН водной среды от 5,8 до 11,1. В частности в качестве упомянутого комплекса используют цинковый комплекс 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты, содержащий локализованную л-связь между атомами фосфора и кислорода. Изобретение позволяет повысить степень защиты стального оборудования от коррозии в водных средах в широком диапазоне величины рН. 8 з.п. ф-лы, 10 ил., 7 табл.



а



б

Фиг. 4

RU 2499083 C1

RU 2499083 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C23F 11/00 (2006.01)
C23F 11/167 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012116101/02, 20.04.2012**(24) Effective date for property rights:
20.04.2012

Priority:

(22) Date of filing: **20.04.2012**(45) Date of publication: **20.11.2013 Bull. 32**

Mail address:

426065, g.Izhevsk-65, a/ja 3728, F.F. Chausovu

(72) Inventor(s):

Chausov Fedor Fedorovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Chausov Fedor Fedorovich (RU)(54) **PROTECTION METHOD OF STEEL EQUIPMENT AGAINST CORROSION IN WATER MEDIA**

(57) Abstract:

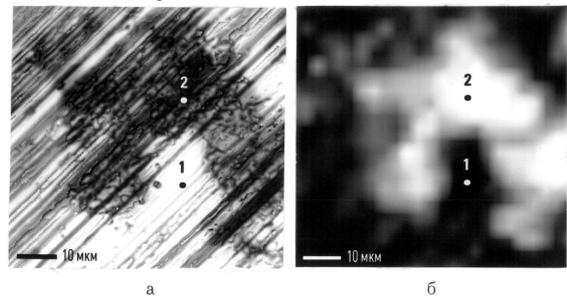
FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: method involves control of oxygen content in water medium at the interval of 0.1 to 6.0 mg/dm³ and introduction into water medium of inhibitor - zinc compound of 1-hydroxyethylidene diphosphonic acid. With that, after the above inhibitor is added to water medium, selective deposition of a protective film on corrosive points of steel equipment surface is performed by providing the content in water medium of magnesium of 0.208 to 6.23 mol/m³, water medium temperature of 35 to 95°C and pH value of water medium of 5.8 to 11.1. Namely, as the above compound there used is zinc compound of 1-hydroxyethylidene diphosphonic acid containing localised π -connection between phosphorus and

oxygen atoms.

EFFECT: invention allows increasing protection degree of steel equipment against corrosion in water media in wide range of pH value.

9 cl, 18 dwg, 7 tbl



Фиг. 4

Область техники

Изобретение относится к способам защиты металлов от коррозии, а более конкретно - к способам защиты стали (сплавов на основе железа) от коррозии в водных средах с использованием фосфорсодержащих соединений. Изобретение
5 может найти применение во многих отраслях народного хозяйства, в частности, для защиты стальных частей технологического оборудования в нефтегазовой, химической, пищевой, промышленности; котлов, котельно-вспомогательного оборудования, трубопроводов и другого оборудования в энергетике и
10 коммунальном хозяйстве; для защиты от коррозии различных систем водоснабжения и иное, тому подобное.

Уровень техники

Известен ингибитор коррозии и отложений для водогрейных котлов и способ его применения [1]. Ингибитор содержит окисленный парафин, смесь аминов, фосфонат,
15 гидролизированный полималеиновый ангидрид и цинксодержащий комплекс. Способ использования данного ингибитора включает примешивание некоторого количества ингибитора к воде в котле, при этом значение водородного показателя воды (рН) поддерживают выше 9. (Величиной рН называют отрицательную величину
20 логарифма по основанию 10 активности ионов водорода, выраженной в моль/дм³. Логарифмом называют показатель степени, в которую надо возвести основание, чтобы получить искомую величину активности.) К недостаткам данного технического решения относится сложность состава ингибитора и сложность
25 способа его применения, которая заключается в необходимости постоянного контроля величины рН воды в котле и в поддержании рН выше 9. Кроме того, для эффективной защиты металла от коррозии необходимо вводить значительное количество данного ингибитора, что исключает возможность дальнейшего
30 применения полученной горячей воды для хозяйственно-бытовых целей. Вследствие этого описанный способ имеет ограниченную область применения - только для обработки воды для нужд отопления.

Известен высокотемпературный ингибитор коррозии [2]. Способ предназначен для ингибирования коррозии, преимущественно в нефтяных средах, путем введения
35 ингибитора, состоящего из триалкилфосфата и фенилсульфидфосфонатов щелочноземельных металлов, например, кальция. Недостатком данного способа является ограниченная область применения, что обусловлено необходимостью вводить значительное количество ингибитора для эффективной защиты металла от коррозии. Вследствие этого описанный способ неприменим для обработки водных
40 сред, в частности, воды для хозяйственно-бытовых нужд.

Известен способ защиты металла от коррозии, описанный Г.В.Халдеевым [3, стр.394-396]. Способ включает катодную активацию выходов дислокации на поверхность металла и введение в коррозионную среду адсорбирующихся
45 ингибиторов. В качестве агентов, активирующих выходы дислокации, могут быть использованы, например, ионы хлора, брома, йода; а в качестве адсорбирующегося ингибитора - цинковая соль дитиофосфоновой кислоты. Недостатком данного способа является сложность и ограниченная область применения из-за токсичности используемых веществ. Вследствие использования для обработки воды токсичных
50 веществ описанный способ неприменим для обработки воды для хозяйственно-бытовых и некоторых промышленных нужд.

Наиболее близким по технической сущности и заявляемому результату к заявляемому изобретению является способ защиты стального оборудования от

коррозии в нейтральных и щелочных водных средах [4]. Способ включает катодную активацию выходов дислокации на поверхность металла и введение в водную среду ингибитора, содержащего цинковый комплекс оксиэтилидендифосфоновой кислоты (1-гидрокси-этилидендифосфоновой кислоты), при этом катодную активацию выходов дислокации на поверхность металла осуществляют воздействием кислорода, растворенного в водной среде, контролируют концентрацию кислорода от 0,1 до 6,2 мг/дм³ и поддерживают значение рН водной среды от 7,5 до 10.

К недостаткам способа, принятого за прототип, относится довольно узкий интервал значений величины рН водной среды, в котором обеспечивается защита стального оборудования от коррозии. Этот интервал составляет от 7,5 до 10; в то же время, для питьевой воды, согласно СанПиН 2.1.4.1074-01 (п.3.4.1, таблица 2), величина рН может составлять от 6 до 9; для воды закрытых систем теплоснабжения, согласно Правилам технической эксплуатации электрических станций и сетей РФ (примечания к п.4.8.39, 4.8.40), величина рН может достигать 10,5. Следовательно, возможность применения известного способа, как в системах питьевого водоснабжения, так и в системах теплоснабжения, ограничена.

Кроме того, достигнутая степень защиты металла в известном способе не превосходит 93,2%, что недостаточно во многих практических случаях.

Раскрытие изобретения

Задачей заявляемого изобретения является повышение степени защиты стального оборудования и расширение условий применимости способа.

Техническим результатом, который достигается при использовании заявляемого способа, является эффективная защита стального оборудования от коррозии в водных средах, при введении в водную среду ингибитора, содержащего цинковый комплекс 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты, в диапазонах величины рН, допускаемых СанПиН 2.1.4.1074-01 и Правилами технической эксплуатации электрических станций и сетей РФ, то есть от 6 до 10,5.

Технический результат достигается тем, что способ защиты стального оборудования от коррозии в водных средах включает контролирование содержания кислорода в водной среде в интервале от 0,1 до 6,0 мг/дм³ и введение в водную среду ингибитора - цинкового комплекса 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты. После введения в водную среду указанного ингибитора осуществляют избирательное осаждение защитной пленки на коррозионные очаги поверхности стального оборудования путем обеспечения содержания в водной среде магния от 0,208 до 6,23 моль/м³, температуры водной среды от 35 до 95°С и рН водной среды от 5,8 до 11,1.

То, что после введения в водную среду ингибитора, содержащего цинковый комплекс 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты, его осаждают на поверхность стали избирательно в коррозионных очагах, а также то, что процесс ведут при температуре от 35 до 95°С, рН водной среды от 5,8 до 11,1 и содержании магния в водной среде от 0,208 до 6,23 моль/м³, является новым по сравнению с прототипом. Избирательное осаждение защитной пленки в коррозионных очагах на поверхности стали позволяет повысить эффективность защиты стали от коррозии. Условия проведения процесса - температура от 35 до 95°С, рН водной среды от 5,8 до 11,1 и содержание магния в водной среде от 0,208 до 6,23 моль/м³ - позволяют добиться избирательного осаждения ингибитора в коррозионных очагах и его прочной фиксации на поверхности стали в широком интервале величины рН водной среды. Таким образом, вследствие новой совокупности существенных признаков способа

достигается заявляемый технический результат.

В частном случае осуществления заявляемого изобретения в качестве ингибитора, содержащего цинковый комплекс 1-гидроксиэтилиденди-фосфоновой кислоты, используют цинковый комплекс 1-гидроксиэтил-идендифосфоновой кислоты,

содержащий локализованную π -связь между атомами фосфора и кислорода. В частном случае осуществления заявляемого изобретения перед введением ингибитора в водной среде контролируют содержание магния титриметрическим, электрохимическим или фотоколориметрическим способом.

В частном случае осуществления заявляемого изобретения в процессе введения ингибитора периодически контролируют в водной среде содержание магния титриметрическим, электрохимическим или фотоколориметрическим способом.

В частном случае осуществления заявляемого изобретения перед введением ингибитора водную среду подвергают деаэрации до достижения концентрации кислорода не более $6,0 \text{ мг/дм}^3$.

В частном случае осуществления заявляемого изобретения деаэрацию водной среды осуществляют способом термической деаэрации.

В частном случае осуществления заявляемого изобретения деаэрацию водной среды осуществляют способом вакуумной деаэрации.

В частном случае осуществления заявляемого изобретения деаэрацию водной среды осуществляют взаимодействием с веществами, поглощающими растворенный в воде кислород.

В частном случае осуществления заявляемого изобретения в водную среду вводят магний в форме водорастворимого соединения до достижения содержания магния в водной среде не менее $0,208 \text{ моль/м}^3$.

Краткое описание чертежей

На фиг.1 приведены абсорбционные инфракрасные (ИК) спектры ингибиторов, использованных для практического осуществления заявляемого способа, снятые в суспензии с вазелиновым маслом по ГОСТ 3164-78 на спектрометре ИКС-29 по двухлучевой схеме. По абсциссе отложено волновое число в см^{-1} , по ординате - пропускание ИК излучения.

Кривая 1 представляет спектр препарата «Опцион 313-2» производства ООО «Экоэнерго» (г.Ростов-на-Дону) по ТУ 2439-005-24210860-2007, перекристаллизованный из дистиллированной воды.

Кривая 2 представляет спектр сухого остатка препарата «Афон 230-23А» производства ОАО «Химпром» (г.Новочебоксарск) по ТУ 2439-451-05763441-2004.

Подписи в поле координатной сетки представляют абсциссы максимумов полос поглощения в см^{-1} .

На фиг.2 изображен зажим, использованный для крепления образцов при проведении коррозионных испытаний, в масштабе 3:1. Используются следующие обозначения:

- 1 - лучок из березовой древесины;
- 2 - тетива из вязкой нити;
- 3 - стрелка из березовой древесины;
- 4 - испытуемый образец;
- 5 - подвес из вязкой нити.

На фиг.3 изображена схема исследовательского комплекса «Centaur U HR», использованного для исследования поверхности образцов. Используются следующие обозначения:

- 1 - оптический квантовый генератор (лазер);
 2 - коллиматор;
 3 - регулируемый нейтральный светофильтр (оптический клин);
 4 - входная щель предмонохроматора;
 5 5 - призмный предмонохроматор;
 6 - выходная щель предмонохроматора;
 7 - собирающая линза;
 8 - зеркало;
 10 9 - расширитель пучка;
 10 - полупрозрачное зеркало;
 11 - зеркало;
 12 - делитель пучка;
 13 - оптическая система сопряжения с перископом;
 15 14 и 15 - зеркала перископа;
 16 - призмный делитель света;
 17 - осветитель;
 18 - конденсор;
 20 19 - полупрозрачное зеркало;
 20 - собирающая линза;
 21 - объектив микроскопа;
 22 - исследуемый образец;
 23 - предметный столик;
 25 24 - призмный делитель света;
 25 - зеркало;
 26 - окуляр;
 27 - устройство фоторегистрации изображения;
 30 28 - краевой фильтр;
 29 - собирающая линза;
 30 - входная щель монохроматора;
 31 - зеркало;
 32 - сферическое зеркало;
 35 33 - дифракционные решетки;
 34 и 35 - зеркала;
 36 - сферическое зеркало;
 37 - устройство фоторегистрации спектра;
 40 38 - регулируемый нейтральный светофильтр (оптический клин);
 39 - собирающая линза;
 40 - входная щель фотоэлектронного умножителя;
 41 - фотоэлектронный умножитель.

45 На фиг.4 представлены оптическая микрофотография (а) и спектральное изображение (б) поверхности образца стали 20 после экспозиции в течение 10 дней в условиях по примеру №3. Используются следующие обозначения:

- 1 - точка, находящаяся за пределами коррозионного очага;
 2 - точка, находящаяся внутри коррозионного очага. На фиг.5 изображены
 50 спектрограммы комбинационного рассеяния света поверхностью образца в точках 1 и 2, отмеченных на фиг.4. Используются следующие обозначения:
 1 - спектрограмма, снятая в точке 1, отмеченной на фиг.4;
 2 - спектрограмма, снятая в точке 2, отмеченной на фиг.4.

На фиг.6 представлены оптическая микрофотография (а), спектральное изображение (б) и конфокальное изображение (в) поверхности образца стали 20 после экспозиции в течение 10 дней в условиях по примеру №12.

На фиг.7 представлены оптическая микрофотография (а) и спектральное изображение (б) поверхности образца стали 20 после экспозиции в течение 10 дней в условиях по примеру №9.

На фиг.8 представлены оптическая микрофотография (а), спектральное изображение (б) и конфокальное изображение (в) поверхности образца стали 20 после экспозиции в течение 10 дней в условиях по примеру №13.

На фиг.9 представлены оптическая микрофотография (а), спектральное изображение (б) и конфокальное изображение (в) поверхности образца стали 20 после экспозиции в течение 10 дней в условиях по примеру №18. Используются следующие обозначения:

1 - точка, находящаяся за пределами коррозионного очага;

2 - точка, находящаяся внутри коррозионного очага;

3 - точка, находящаяся на границе коррозионного очага.

На фиг.10 изображены спектрограммы комбинационного рассеяния света поверхностью образца в точках 1, 2 и 3, отмеченных на фиг.9.

Используются следующие обозначения:

1 - спектрограмма, снятая в точке 1, отмеченной на фиг.9;

2 - спектрограмма, снятая в точке 2, отмеченной на фиг.9.

3 - спектрограмма, снятая в точке 3, отмеченной на фиг.9.

Осуществление изобретения

Возможность осуществления заявляемого изобретения подтверждается изложенными далее теоретическими предпосылками и примерами практического осуществления.

Основным компонентом стали является железо. Процесс коррозии стали включает анодное окисление железа, которое является основным компонентом стали

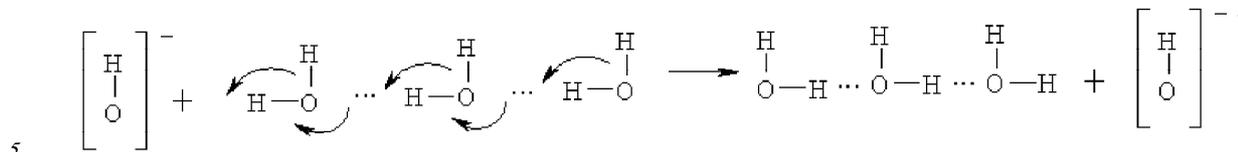
$$\text{Fe}^0 - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}, \quad (1)$$

В результате реакции (1) в коррозионную среду поступают положительно заряженные ионы железа. (Основные легирующие элементы стали - хром, марганец, никель, углерод и кремний. В анодном окислении металла они участвуют в пренебрежимо малых количествах.) Деполяризующей реакцией при кислородной коррозии является катодное восстановление кислорода



в результате которого образуются гидроксид-анионы, также поступающие в водную среду.

Способность ионов Fe^{2+} и OH^- к диффузии в водной среде существенно различается. Это объясняется более или менее упорядоченной структурой воды, молекулы которой связаны водородными связями. Водородная связь аналогична простой ковалентной и отличается только большей длиной и меньшей электронной плотностью; благодаря этому осуществляется так называемый эстафетный механизм распространения этих частиц. «Перенос» гидроксид-аниона OH^- осуществляется переменной местами простых ковалентных и водородных связей:



10 Перемещение связей достигается перераспределением электронной плотности; время такого перемещения пропорционально периоду колебаний соответствующего осциллятора, в данном случае, электронной подсистемы. Период колебаний в первом приближении может быть оценен по формуле для гармонического осциллятора

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{m^*}{k}}$$

15 где m^* - эффективная масса осциллятора;

k - силовая константа (жесткость) осциллятора. Эффективная масса электрона значительно (примерно на три - четыре порядка) меньше массы атомных ядер, а силовые константы этих осцилляторов равны или близки друг к другу.

20 Следовательно, период колебаний электронной подсистемы почти на два порядка короче, чем ядерной. Вследствие этого скорость эстафетного переноса гидроксид-аниона примерно также почти на два порядка выше, чем скорость диффузии других ионов. Эстафетный механизм переноса реализуется только в водной среде; в неводных средах коэффициент диффузии гидроксид-аниона близок к коэффициентам диффузии других ионов.

25 Благодаря интенсивным процессам переноса, степень неоднородности концентрации ионов гидроксид-аниона в водной среде ниже неоднородностей других компонентов. Поэтому гидроксид-анионы распространены в водной среде почти равномерно, а ионы железа Fe^{2+} локализуются вблизи коррозионных очагов.

30 Заявляемый способ защиты стали от коррозии в водных средах, так же, как и известный [4], основан на введении в воду ингибитора, содержащего цинковый комплекс 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты, формула которого может быть представлена в виде $[Zn(CH_3C(OH)(PO_3)_2]^{2-}$. Здесь $CH_3C(OH)(PO_3)_2^{4-}$ - остаток четырежды депротонированной 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты $CH_3C(OH)(P(O)(OH)_2)_2$. Как известно из способа [4], принятого за прототип, действие этого ингибитора на процессы коррозии основано на том, что молекулы ингибитора взаимодействуют с ионами железа Fe , гидроксид-анионами OH^- и поверхностью стали, образуя на поверхности стали поверхностный комплекс, препятствующий дальнейшему переносу ионов металла в водную среду и взаимодействию кислорода с поверхностью стали. То есть применяемый ингибитор тормозит и анодный, и катодный процесс, обладая смешанным (анодно-катодным) действием. Вследствие этого интенсивность коррозии стали уменьшается.

45 Для наиболее эффективной защиты стали от коррозии необходимо, чтобы ингибитор взаимодействовал с ионами железа Fe^{2+} , гидроксид-анионами OH^- и поверхностью стали именно в коррозионных очагах. Это исключает непроизводительный расход ингибитора вследствие осаждения на некорродирующей поверхности стали.

50 Поскольку осаждение ингибитора $[Zn(CH_2C(OH)(PO_3)_2]^{2+}$ вызвано действием как гидроксид-анионов OH^- , так и ионов железа Fe^{2+} , то этот ингибитор (цинковый комплекс) в способе [4], принятом за прототип, осаждается не только на

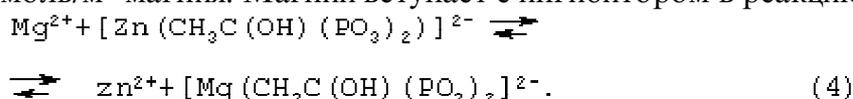
поверхности коррозионных очагов, но и на некорродирующей поверхности стали, вследствие чего ингибитор в известном способе расходуется непроизводительно и степень защиты стали оказывается недостаточной. Также, недостаточной
 5 оказывается степень защиты стали особенно в области низких и высоких значений рН, так как при низкой величине рН концентрация гидроксид-анионов оказывается недостаточной, а при большой величине рН - избыточной для нормального протекания процесса. При низких значениях рН, то есть при смещении реакции водной среды в кислую сторону, в деполяризации принимают участие также ионы
 10 водорода



что также нарушает условия нормального протекания процесса избирательного осаждения ингибитора. Все это приводит к тому, что известный способ эффективен
 15 лишь в достаточно узком интервале значений рН водной среды.

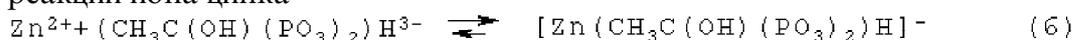
Таким образом, недостаточно высокая эффективность и недостаточно широкая применимость известного способа обусловлены контроверзой между двумя факторами, влияющими на распределение ингибитора по поверхности стали: равномерным распределением гидроксид-анионов OH^{-} и локальным распределением
 20 ионов железа Fe^{2+} . Обособив влияние одного из этих факторов от другого, можно сделать осаждение ингибитора более избирательным и тем повысить эффективность защиты стали от коррозии.

В заявляемом способе, в отличие от известного способа [4], процесс ингибирования коррозии ведут при содержании в водной среде от 0,208 до 6,23
 25 моль/м³ магния. Магний вступает с ингибитором в реакцию обмена



Реакция (4) приводит к динамическому равновесию (скорость течения реакции вправо, в конце концов, уравнивается со скоростью течения реакции влево). Однако, по данным [5, с.1651, табл.3], например, для реакции иона магния с протонированным остатком 1-гидроксиэтилиден-дифосфоновой кислоты
 30 $\text{Mg}^{2+} + (\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_3)_2)\text{H}^{3-} \rightleftharpoons [\text{Mg}(\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_3)_2)\text{H}]^{-} \quad (5)$

логарифм по основанию 10 константы равновесия, при ионной силе раствора 0,1 моль/дм³, равен 3,8, что соответствует константе равновесия $10^{3,8}=6,31 \cdot 10^3$; а для реакции иона цинка



в тех же условиях логарифм по основанию 10 константы равновесия равен 5,1, что соответствует константе равновесия $10^{5,1}=1,26 \cdot 10^5$, то есть примерно в двадцать раз больше. Примерно такое же соотношение имеет место и для непротонированных комплексов. Поэтому при прочих равных условиях концентрация
 45 непротонированного магниевоего комплекса $[\text{Mg}(\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_3)_2)]^{2-}$ сравнивается с концентрацией цинкового $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_3)_2)]^{2-}$ лишь при известном, необходимом и достаточном содержании магния в коррозионной среде. Аналогичный расчет с анализом цитированного источника [5, с.1651, табл.3] показывает, что содержание в коррозионной среде кальция дает эффект примерно в десять раз слабее, чем то же
 50 количество магния. Это объясняется малым ионным радиусом магния и высокой электронной плотностью его валентных $3s^2$ - электронов, отчего магний имеет большое преимущество в конкуренции с цинком, имеющим полностью заполненные

оболочки $3d^{10}4s^2$ - электронов, способных к образованию донорно-акцепторных связей с кислородом. Поэтому магний образует намного более прочную донорно-акцепторную связь с атомами кислорода лиганда $(CH_3C(OH)(PO_3)_2)^{4-}$, чем цинк.

5 Кальций же, имея $4s^2$ -электронную конфигурацию, является в этом деле слабым конкурентом цинку.

Магниевый комплекс $[Mg(CH_3C(OH)(PO_3)_2)]^{2-}$ и ионы цинка Zn^{2+} в водной, среде ведут себя самостоятельно и осаждаются на поверхности независимо друг от друга. 10 Органофосфонатные комплексы, как при малых, так и при больших величинах рН, осаждаются благодаря взаимодействию с ионами железа Fe^{2+} . При этом образуется поверхностная пленка полиядерных комплексов железа и магния, содержащих органический фрагмент $CH_3C(OH)=$. При высоких значениях рН осаждаются гидрокомплексы цинка и магния, образующие поверхностную пленку 15 гидрокомплексов $[(Zn,Mg,Fe)(OH)_n]$, содержащую также группы $P(OH)$. Это позволяет добиться избирательного осаждения защитной пленки поверхностных комплексов на поверхность стали в более широком интервале значений рН и температуры коррозионной среды.

20 Возможность осуществления заявляемого способа защиты стального оборудования от коррозии в водных средах подтверждается также экспериментальными данными и примерами практического осуществления.

Образцы для исследования эффективности ингибирования изготавливают из стали 20 кп по ГОСТ 1050-98 в виде пластин размером $10 \times 20 \times 1$ мм. Образцы 25 подготавливают в соответствии с ГОСТ 9.502-82. Поверхность образцов шлифуют на плоскошлифовальном станке, трехкратно промывают этанолом (винным спиртом), затем промывают дистиллированной водой, затем в течение 1 мин. травят 15% водным раствором соляной кислоты, чтобы удалить слой металла с 30 возникшими вследствие механической обработки поверхностными дефектами структуры. Протравленные образцы промывают дистиллированной водой и высушивают в эксикаторе с прокаленным хлоридом кальция до постоянной массы с погрешностью не более $\pm 0,05$ мг.

Составы агрессивных водных сред приведены в табл.1; за основу приняты 35 составы №1 и №2 по ГОСТ 9.502-82, кроме того, использован состав №1, разбавленный в два раза, и состав №2 с концентрацией, увеличенной в три и в пять раз против требований ГОСТ 9.502-82. Таким образом, не отступая в принципе от требований ГОСТ 9.502-82, исследования проведены в интервале содержания магния 40 от 0,104 до 10,39 моль/м³.

Величину рН водной среды контролируют, добавляя буферные растворы из расчета 0,1 дм³ буферного раствора на 1 дм³ агрессивной водной среды по ГОСТ 9.502-82. Составы буферных растворов приняты по рекомендациям [6, с.230, табл.31] и приведены в табл.2.

45 Содержание кислорода контролируют, добавляя к объему агрессивной водной среде, деаэрированной путем продувки аргоном по ГОСТ 10157-79 в течение 24 часов и изолированной от воздуха слоем вазелинового масла, известное количество среды того же состава, насыщенной кислородом воздуха в условиях естественной 50 аэрации (при отекании водной среды по каплям в процессе фильтрования) при температуре 25°C и атмосферном давлении 745 ± 5 мм. рт.ст. Содержание кислорода в водной среде, насыщенной кислородом, измеряют электрохимическим методом с помощью универсального иономера-кислородомера «АНИОН-7051». Содержание

кислорода в приготовленной водной среде (изолированной от воздуха слоем вазелинового масла по ГОСТ 3164-78) вычисляют по уравнению материального баланса:

$$C_{O_2} = \frac{V_2 C_{O_2}^0}{V_1 + V_2}, \quad (7)$$

где $C_{O_2}^0$ - содержание кислорода в насыщенной среде, мг/дм³;

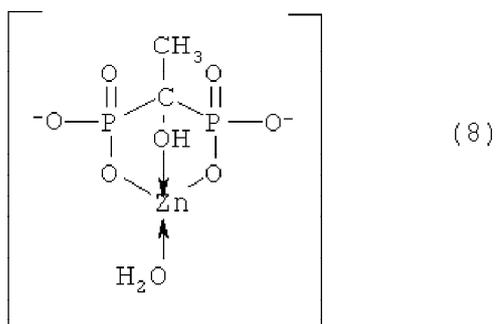
V_1 - объем предварительно деаэрированной среды, дм³;

V_2 - объем насыщенной кислородом среды, дм³.

Приготовленные так агрессивные среды с известным содержанием кислорода сохраняют в полиэтиленовых емкостях под слоем вазелинового масла по ГОСТ 3164-78, переливая из них по резиновой трубке, чтобы защитить от контакта с воздухом.

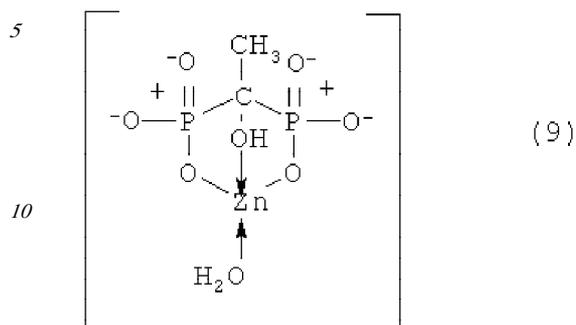
В качестве ингибиторов коррозии используют цинковый комплекс 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты (1-гидроксиэтилидендифосфонатоцинкдинатриевая соль). В примерах практического осуществления способа использовали два препарата:

1. Цинковый комплекс 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты, выпускаемый под маркой «Опцион 313-2» ООО «Экоэнерго» (г.Ростов-на-Дону) по ТУ 2439-005-24210860-2007, перекристаллизованный из дистиллированной воды и высушенный до постоянной массы при $105 \pm 2^\circ\text{C}$. Абсорбционный ИК-спектр полученного препарата, снятый в суспензии с вазелиновым маслом по ГОСТ 3164-78 на спектрометре ИКС-29 по двухлучевой схеме, представлен на фиг.1 (кривая 1). Сильная полоса при 1160 см^{-1} и слабая - при 1230 см^{-1} в колебательных спектрах фосфоновых соединений, согласно сведениям из открыто опубликованных источников [7, с.606, таблица, столбец 3, 4 и 5] и [8, с.44, правая колонка, абз.4], относится к колебаниям локализованной π -связи между атомами фосфора и кислорода $\text{P}=\text{O}$ (π -связью называют образование связывающей молекулярной орбитали в результате перекрытия двух атомных орбиталей в двух областях, расположенных симметрично по отношению к осевой линии химической связи; в химической формуле π -связь условно обозначают вторым штрихом химической связи). Следовательно, наличие этих полос свидетельствует о том, что препарат представляет собой цинковый комплекс 1-гидроксиэтилиден-дифосфоновой кислоты, содержащий локализованную π -связь между атомами фосфора и кислорода:



2. Цинковый комплекс 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты, выпускаемый под маркой «Афон 230-23А» ОАО «Химпром» (г.Новочебоксарск) по ТУ 2439-451-05763441-2004 в виде 20% водного раствора. Абсорбционный ИК-спектр сухого остатка препарата «Афон 230-23А», снятый на спектрометре ИКС-29 при тех же условиях, представлен на фиг.1 (кривая 2). Отсутствие полос поглощения при 1160

cm^{-1} и 1230 cm^{-1} свидетельствует о том, что препарат содержит цинковый комплекс 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты, не содержащий локализованной π -связи между атомами фосфора и кислорода:



15 При использовании перекристаллизованного ингибитора его добавляют в агрессивную водную среду в количестве 6 мг/дм^3 . При использовании ингибитора в виде 20% водного раствора его добавляют в агрессивную водную среду в количестве 30 мг/дм^3 , что соответствует 6 мг/дм^3 основного вещества. В контрольном опыте ингибитор не вводят.

20 Коррозионные испытания при температуре 25, 35 и 75°C проводят в полиэтиленовых емкостях; при температурах 95 и 98°C используют тонкостенные стеклянные колбы. Сосуды продувают струей аргона по ГОСТ 10157-79, чтобы вытеснить более легкий кислород. Подготовленные, как было указано выше, образцы, посредством зажимов, представленных на фиг.2, помещают в сосудах на тонких вязкозных подвесах (из кордной нити). После этого, не прерывая струи аргона, по резиновой трубке заполняют колбы приготовленной и сохраняемой под слоем вазелинового масла агрессивной водной средой. Объем агрессивной водной среды принимают в соответствии с ГОСТ 9.905-82, выбирая соотношение объема среды и поверхности образцов, при котором параметры, определяющие агрессивность среды, не могут существенно изменяться во время коррозионных испытаний. Исходя из площади поверхности образца $4,6 \text{ см}^2$, объем водной среды был принят с заведомым запасом 2 дм^3 на 1 образец. Этот запас объема водной среды обеспечивает большее постоянство ее состава по сравнению с условиями проведения опытов при разработке способа, принятого за прототип. Затем сосуды сразу же плотно запирают пробками, смазанными вакуумной смазкой, дополнительно уплотняют каучуковым колпачком, натянутым на горло, и погружают в водяной термостат с заданной температурой на 10 суток.

40 После испытаний с поверхности образцов продукты коррозии удаляют жесткой зубной щеткой, плотно приставшие продукты коррозии смывают травильным раствором по ГОСТ 9.907-83 (серная кислота концентрированная - 50 см^2 , тиомочевина - 5 г, вода дистиллированная - до 1 дм^3) при температуре 20°C в течение 10 минут. Очищенные образцы промывают дистиллированной водой, трехкратно промывают этанолом (винным спиртом), высушивают и взвешивают. Определяют разность массы образца до и после испытаний $\Delta m = (m_1 - m_2)$, где m_1 - масса образца до испытаний, мг; m_2 - масса образца после испытаний, мг. Скорость коррозии ω , $\text{мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, определяют по формуле:

50

$$\omega = \frac{\Delta m}{S \tau}, \quad (10)$$

где Δm - разность массы образца до и после испытаний, мг;

S - площадь поверхности образца, $S=4,6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$;

τ - время испытаний, $\tau=3600 \times 24 \times 10=864000 \text{ с}$.

В случае равномерной коррозии стали, при ее плотности 7850 кг/м^3 , $1 \text{ мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ соответствует $4,016 \text{ мм/год}$. Степень защиты стали от коррозии Z , %, определяют по формуле:

$$Z = \frac{(\omega_0 - \omega)}{\omega_0} \cdot 100\%, \quad (11)$$

где ω_0 - скорость коррозии в контрольном опыте (без ингибитора), $\text{мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$;

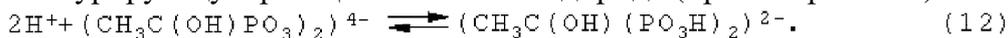
ω - скорость коррозии в присутствии ингибитора, $\text{мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$;

Экспериментальную проверку применимости заявляемого способа проводили в пяти сериях опытов. За приемлемую для практики принимали степень защиты, превышающую 80% .

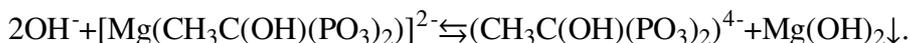
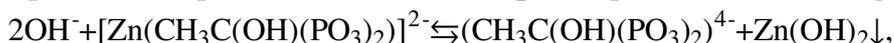
В первой серии (примеры 1-5) варьировали концентрацию кислорода при средних значениях всех остальных параметров; использовали ингибитор, содержащий локализованную π -связь $\text{P}=\text{O}$. Результаты приведены в табл.3. Из табл.3 видно, что в примере 1, при низкой концентрации кислорода, степень защиты стали от коррозии оказывается недостаточно высокой ($60,0\%$), так же, как и в способе, принятом за прототип. Это объясняется, по-видимому, тем, что при низкой концентрации кислорода катодная реакция (2) протекает недостаточно активно, в результате поверхность металла имеет низкий потенциал, что приводит к торможению анодной реакции (1). При этом концентрация как ионов железа Fe^{2+} , так и гидроксид-анионов недостаточна для эффективного образования поверхностных комплексов, защищающих металл. Кроме того, концентрация кислорода в коррозионной среде в этом опыте столь мала, что кислород при проведении испытаний достаточно быстро расходуется; а без кислорода не могут идти реакции (2) и (1), необходимые для избирательного осаждения ингибитора на поверхности. В примерах 2-4, в которых концентрация кислорода находится в пределах от $0,1$ до $6,0 \text{ мг/дм}^3$, степень защиты стали оказывается достаточно высокой ($88,8-93,3\%$), что подтверждает эффективность заявляемого способа и согласуется с примерами практического осуществления способа [4], принятого за прототип. При концентрации кислорода $8,0 \text{ мг/дм}^3$ (пример 5) степень защиты стали от коррозии оказывается также невысокой ($80,0\%$). Судя по всему, это обусловлено тем, что при такой концентрации кислорода окислительно-восстановительный потенциал среды по отношению к реакции (2) и компромиссный потенциал поверхности металла настолько высок, что площадь корродирующей поверхности металла оказывается слишком большой для ее эффективной защиты ингибитором.

Во второй серии (примеры 6-9) варьировали pH водной среды при средних значениях всех остальных параметров; использовали ингибитор, содержащий локализованную π -связь $\text{P}=\text{O}$. Результаты этих опытов приведены в табл.4, причем для сравнения приведен и результат опыта по примеру 3. Из табл.4 видно, что в примере 6, при значении $\text{pH}=4,6$, степень защиты стали от коррозии очень низкая ($52,7\%$). Это объясняется следующими причинами: во-первых, в этих условиях содержание гидроксид-ионов в водной среде недостаточно для осаждения поверхностных гидроксокомплексов магния и цинка; во-вторых, при $\text{pH}=4,6$ концентрация ионов водорода достаточна для того, чтобы протекала реакция водородной деполяризации (3); в-третьих, при этой величине pH ионы

$(\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_3)_2)^{4-}$, необходимые для протекания реакций (5) и (6), вовлекаются в конкурирующую реакцию с ионами водорода (протонирование):

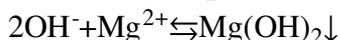


5 Образующиеся в результате ионы $(\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_3\text{H})_2)^{2-}$ образуют гораздо менее прочные поверхностные комплексы, вследствие чего защитная органофосфонатная пленка также слабо проявляет свое действие. В примерах 7, 3 и 8, при значениях рН от 5,8 до 11,1, степень защиты стали от коррозии достаточно высока (82,4-91,7%). В
10 примере 9, в котором значение рН водной среды составляет 11,9, степень защиты стали ниже (78,6%). Это объясняется тем, что при таком значении рН концентрация гидроксид-ионов излишне высока; это ведет к интенсивному осаждению гидросокомплексов цинка и магния, к распаду цинкового и магниевого комплексов 1-гидроксиэтилендифосфоновой кислоты с образованием взвеси
15 (гидрозоля) гидроксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



Гидроксид цинка и гидроксид магния осаждаются на поверхности стали без
20 всякой избирательности по отношению к коррозионным очагам; по-видимому, то же происходит и с ионами $(\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_3)_2)^{4-}$. Все это приводит к непроизводительному расходованию ингибитора.

В третьей серии (примеры 10-13) варьировали содержание магния в водной среде при средних значениях всех остальных параметров; использовали ингибитор,
25 содержащий локализованную π -связь $\text{P}=\text{O}$. Результаты этих опытов приведены в табл.5, причем для сравнения приведен и результат опыта по примеру 3. При содержании магния $0,104 \text{ моль/м}^3$ (пример 10) степень защиты стали оказывается недостаточно высокой (80,0%). Это обусловлено тем, что при низком содержании
30 ионов магния равновесие (5) смещено влево, а содержание ионов $[\text{Mg}(\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_3)_2)]^{2-}$ недостаточно для образования достаточно прочной защитной пленки органофосфонатных комплексов. В примерах 11, 3 и 12, при содержании магния от $0,208$ до $6,23 \text{ моль/м}^3$, степень защиты стали высока и
35 составляет 88,5-94,4%. В примере 13, при содержании магния $10,39 \text{ моль/м}^3$, степень защиты стали резко падает. Это обусловлено связыванием гидроксид-анионов с интенсивным образованием взвеси гидроксида магния:



40 причем гидроксид магния (с примесью основного карбоната магния $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) осаждается на поверхности стали в виде белого налета, имеющего вид крупных (до 10 мкм) частиц, плохо связанных с поверхностью стали и не защищающих ее от коррозии.

В четвертой серии (примеры 14-17) варьировали температуру водной среды при
45 средних значениях всех остальных параметров; использовали ингибитор, содержащий локализованную π -связь $\text{P}=\text{O}$. Результаты этих опытов приведены в табл.6, причем для сравнения приведен и результат опыта по примеру 3. При температуре $204,5^\circ\text{C}$ (пример 14) степень защиты стали недостаточно высока и
50 составляет 77,7%. Это объясняется тем, что при невысокой температуре коррозия стали протекает менее интенсивно, чем при более высоких температурах, а, следовательно, и ингибирование дает менее заметный эффект. При температурах от 35 до 95°C (примеры 15, 3 и 16) степень защиты стали достаточно высока - от 80,9

до 91,7%. При температуре $98 \pm 2^\circ\text{C}$ (пример 17) степень защиты стали резко снижается и составляет 78,9%. Это объясняется интенсивной потерей водой кислорода, который выделяется в виде пузырьков и, не находясь в растворенном состоянии, не принимает участия в реакции (2). Вследствие этого предложенный механизм избирательного осаждения ингибитора в коррозионных очагах не дает достаточного эффекта. Кроме того, вся система пребывает в неустойчивом состоянии из-за склонности к закипанию водной среды.

В четвертой серии (примеры 18, 19) сопоставляли интенсивность ингибитора, не содержащего локализованной π -связи $\text{P}=\text{O}$, с эффективностью в тех же условиях (примеры 3 и 12 соответственно) ингибитора, содержащего локализованную π -связь $\text{P}=\text{O}$. Результаты этих опытов приведены в табл.7, причем для сравнения приведены также результаты опытов по примерам 3 и 12, отличающихся только структурой используемого ингибитора при прочих равных условиях. В обоих случаях, как при содержании магния $2,08 \text{ моль/м}^3$, так и при $6,23 \text{ моль/м}^3$, степень защиты стали ингибитором, содержащим локализованную π -связь $\text{P}=\text{O}$, оказывается больше, чем при использовании ингибитора, не содержащего локализованной π -связи $\text{P}=\text{O}$ (91,7 и 94,4% против 68,6 и 63,2% соответственно). Это объясняется тем, что наличие локализованных π -связей $\text{P}=\text{O}$ повышает энергию связи атомов фосфора с атомами кислорода и тем самым повышает прочность и устойчивость поверхностных органофосфонатных комплексов, формирующих защитную пленку на поверхности стали.

Различия в результатах опытов №3 (средние значения всех параметров), №12 (лучший из приведенных примеров осуществления изобретения), №9 (чрезмерно высокая величина $\text{pH}=11,9$), №13 (чрезмерно высокое содержание магния $10,39 \text{ моль/м}^3$) и №18 (ингибитор, не содержащий локализованных π -связей $\text{P}=\text{O}$) побудили подвергнуть структуру поверхности металла и защитной пленки ингибитора в этих опытах дополнительному контролю методами классической и конфокальной оптической микроскопии и микроспектроскопии комбинационного рассеяния. Для этого был использован исследовательский комплекс «Centaur U HR» производства ООО «Нано Скан Технология» (г.Долгопрудный).

Схема комплекса «Centaur U HR» приведена на фиг.3. Комплекс содержит источник когерентного света - оптический квантовый генератор (лазер) 1 с длиной волны 473 нм, коллиматор 2, регулируемый нейтральный светофильтр (оптический клин) 3, входную щель предмонохроматора 4, призмный предмонохроматор 5, выходную щель предмонохроматора 6, собирающую линзу 7, зеркало 8, расширитель пучка 9, полупрозрачное зеркало 10, зеркало 11, делитель пучка 12, оптическую систему 13, перископ, включающий зеркала 14 и 15, призмный делитель света 16, осветитель 17, конденсор 18, полупрозрачное зеркало 19, собирающую линзу 20, объектив 21, образец 22, размещенный на предметном столике 23, снабженном системой двухкоординатного сканирования, призмный делитель света 24, зеркало 25, окуляр 26, устройство фоторегистрации изображения 27, краевой фильтр 28, собирающую линзу 29, входную щель монохроматора 30, зеркало 31, сферическое зеркало 32, диффракционные решетки 33, систему зеркал 34 и 35, сферическое зеркало 36, устройство фоторегистрации спектра 37, регулируемый нейтральный светофильтр (оптический клин) 38) собирающую линзу 39, входную щель фотоэлектронного умножителя 40 и фотоэлектронный умножитель 41.

Комплекс «Centaur U HR» работает следующим образом. Лазер 1 генерирует

когерентный свет с длинами волн около 473 нм (визуально воспринимаемый как синее излучение). Этот свет пропускают через коллиматор 2, формирующий параллельный пучок света, оптический клин 3, который обеспечивает необходимую интенсивность излучения, и направляют на входную щель предмонохроматора 4, через которую узкий пучок света попадает на призму 5, разлагающую свет в спектр. Посредством выходной щели предмонохроматора 6 из спектра избирают пучок монохроматического света с длиной волны 473 нм. Этот свет через собирающую линзу 7 и зеркало 8 направляют в расширитель пучка 9, формирующий параллельный пучок света заданного диаметра. Этот пучок посредством зеркал 10 и 11 и делителя пучка 12 пропускают через оптическую систему 13, после чего зеркалами 14 и 15 направляют в микроскоп, оснащенный призмным делителем света 16. В микроскопе при помощи собирающей линзы 20 и объектива 21 пучок когерентного монохроматического света фокусируют на образце 22, который предварительно размещают на предметном столике 23.

При размещении образца его положение контролируют, пользуясь осветителем 17 с конденсором 18 и полупрозрачным зеркалом 19, и визуальное наблюдая поверхность образца через призмный делитель света 24, зеркало 25 и окуляр 26. Оптическое изображение поверхности образца фотографируют при помощи устройства фоторегистрации изображения 27.

При проведении микроспектрального анализа образца 22 методом спектроскопии комбинационного рассеяния используют эффект Манделштама - Рамана - неупругое рассеяние фотонов на веществе, при котором рассеянный свет имеет длину волны большую (стоксово излучение) или меньшую (антистоксово излучение), чем падающее на образец излучение. Измерив отклонение длины волны рассеянного света от падающего, можно вычислить волновое число внутренних упругих колебаний (фононных мод), возбуждаемых светом в веществе образца. Поэтому, регистрируя спектр стоксова или антистоксова излучения, можно измерить фононный спектр образца, характеризующий его химический состав и структуру. Этот метод находит широкое применение в аналитической химии и криминалистике для идентификации и исследования состава и строения микрочастиц и микронеоднородностей поверхности.

Испущенное образцом 22 стоксово излучение с длинами волн, большими, чем длина волны падающего излучения, собирают при помощи объектива 21 и собирающей линзы 20 и через призмный делитель 16, зеркала перископа 15 и 14 и делитель пучка 12 направляют в крайовой фильтр 28, прозрачный для стоксова излучения с длинами волн, большими, чем 473 нм, и непрозрачный для лазерного излучения с длиной волны 473 нм. Прошедшее через крайовой фильтр 28 стоксово излучение при помощи собирающей линзы 29 направляют во входную щель монохроматора 30, откуда посредством зеркала 31 и сферического зеркала 32 направляют на первую диффракционную решетку 33. Полученный спектр при помощи системы зеркал 34 и 35 направляют на вторую диффракционную решетку 33, чтобы добиться большего разрешения спектра. Полученный спектр с высоким разрешением при помощи сферического зеркала 36 направляют в устройство фоторегистрации спектра 37, при помощи которого регистрируют спектр комбинационного рассеяния в заданном интервале длин волн.

При проведении конфокальной микроскопии отраженный образцом пучок света, не прошедший через делитель пучка 12, при помощи зеркала 11 пропускают через полупрозрачное зеркало 10 и оптический клин 38 и посредством собирающей

линзы 39 фокусируют на входной щели 40 фотоэлектронного умножителя 41. Сигнал фотоэлектронного умножителя показывает отражающую способность образца 22 в данной точке.

5 Сканируя поверхность образца 22 посредством предметного столика 23, снабженного системой двухкоординатного сканирования, можно посредством фотоэлектронного умножителя 41 определить отражающую способность поверхности образца в каждой заданной точке, а посредством устройства фоторегистрации спектра 37 - зарегистрировать спектр комбинационного рассеяния
10 в этой точке.

Комплекс «Centaur U HR» функционирует под управлением ЭВМ, которая позволяет автоматизировать получение трех изображений поверхности образца - оптического, конфокального и спектрального - и совместить их друг с другом, получив комплекс информации о структуре поверхности образца.

15 Образцы для исследования методами микроскопии и микроспектрального анализа выдерживали в условиях, идентичных условиям опытов №3, №12, №9, №13, №18.

Выдержанные образцы не чистили щеткой и травильным раствором, и не прикасались к их поверхности, чтобы не повредить их поверхность и не нарушить ее
20 структуру и защитный слой, сформированный ингибитором. Образцы после извлечения из агрессивной среды промывали в дистиллированной воде, затем трехкратно в этаноле (винном спирте) и высушивали в эксикаторе с прокаленным хлоридом кальция. После этого образцы помещали на предметный столик
25 исследовательского комплекса «Centaur U HR», регистрировали микрофотографии поверхности при увеличении около 1000 и сканировали конфокальные и спектральные изображения тех же участков поверхности с тем же увеличением. При сканировании спектральных изображений дифракционные решетки 33 помещали в
30 такое положение, чтобы устройство фоторегистрации спектра 37 регистрировало спектр стоксового излучения в интервале длин волн, соответствующих волновым числам характерной фотонной моды ингибитора. В этом качестве принималась полоса колебательного спектра ингибитора, отвечающая деформационным колебаниям протонов метильной группы CH_3 , в интервале волновых чисел 1300-1400

35 см^{-1} . В этих условиях на спектральных изображениях поверхности участки, на которых адсорбированы молекулы ингибитора, выглядят светящимися, а участки, свободные от ингибитора, выглядят темными.

На фиг.4 представлены оптическая микрофотография (а) и спектральное изображение (б) поверхности образца, прошедшего испытания в условиях по
40 примеру №3 (табл.3). На микрофотографии (а) отчетливо виден коррозионный очаг, поверхность которого темнее окружающей поверхности стали, и, кроме того, изъязвлена коррозией. На соответствующем участке спектрального изображения (б) отчетливо видно свечение - это стоксово излучение света, рассеянного на CH_3 -
45 группах адсорбированного ингибитора. Можно прийти к выводу, что при осаждении ингибитора на поверхность стали в данных условиях удается добиться избирательного осаждения ингибитора в коррозионных очагах. Это обеспечивает достаточно эффективную защиту стали от коррозии. Анализируя микрофотографию (фиг.4, а), можно заметить, что в целом коррозионные повреждения образца
50 невелики. Это согласуется с данными табл.3. Дополнительно проведены детальные исследования спектров комбинационного рассеяния света на поверхности образца в двух точках: в точке 1, находящейся за пределами коррозионного очага, и в точке 2, находящейся в коррозионном очаге. Полученные спектрограммы представлены на

фиг.5, где кривая 1 - спектрограмма, полученная в точке 1 на фиг.4, а кривая 2 - спектрограмма, полученная в точке 2 на фиг.4. На кривой 2 отчетливо прослеживаются две спектральных полосы. Полоса 1300-1400 см⁻¹ принадлежит рассеянию света на метильных группах СН₃ адсорбированного ингибитора (по этой 5 полосе проводилась регистрация спектральных изображений на фиг.4, б и всех остальных спектральных изображений в данной заявке). Полоса 1500-1640 см⁻¹ относится к колебаниям гидроксильных групп ОН. Она уширена за счет плеча с правой стороны. Плечо при 1600-1640 см⁻¹ соответствует колебаниям ОН-групп 10 молекул воды, а основная полоса при 1500-1600 см⁻¹ - колебаниям ОН-групп поверхностных гидроксо-комплексов [(Zn,Mg,Fe)(OH)_n].

На фиг.6 представлены оптическая микрофотография (а), спектральное изображение (б) и конфокальное изображение (в) поверхности образца, прошедшего 15 испытания в условиях по примеру №12 (табл.5). На микрофотографии (а) отчетливо виден темный коррозионный очаг с нарушенной структурой поверхности. На соответствующем участке спектрального изображения (б) видно излучение, рассеянное на СН₃-группах избирательно адсорбированного ингибитора.

Отдельные частицы ингибитора адсорбированы и на других участках поверхности 20 стали. Таким образом, в данных условиях осаждение ингибитора также является избирательным и обеспечивает эффективную защиту стали от коррозии, что согласуется с данными табл.5. На конфокальном изображении (в), которое отличается высоким контрастом и детальной проработкой рельефа поверхности, 25 видно, что коррозионные повреждения относительно невелики.

На фиг.7 представлены оптическая микрофотография (а) и спектральное изображение (б) поверхности образца, прошедшего испытания в условиях по 30 примеру №9 (табл.4), то есть при излишне большой величине рН (11,9). На микрофотографии (а) видны многочисленные темные коррозионные очаги, углубленные, изъязвленные, покрытые пленкой продуктов коррозии. На спектральном изображении (б) излучение, соответствующее местам адсорбции ингибитора, распределено весьма произвольно; связь с коррозионными очагами 35 если и прослеживается, то очень приблизительно и далеко не на всех участках.

Таким образом, в данных условиях осаждение ингибитора также является местным, но не связанным с коррозионными очагами; из-за этого ингибитор не обеспечивает 40 достаточной защиты стали от коррозии, что видно из табл.4.

На фиг.8 представлены оптическая микрофотография (а), спектральное изображение (б) и конфокальное изображение (в) поверхности образца, прошедшего 40 испытания в условиях по примеру №13 (табл.5), то есть при излишне большом содержании магния (10,39 моль/м³). На микрофотографии (а) видна глубокая коррозионная язва и несколько других интенсивных коррозионных очагов, изъязвленных коррозией и покрытых ее продуктами. На спектральном изображении 45 (б) излучение, соответствующее местам адсорбции ингибитора, сосредоточено фрагментарно на части контура язвы (с правой стороны), а также хаотическим образом в других местах поверхности. Такой характер осаждения ингибитора вызван излишне большой концентрацией магния, вовлекающего ингибитор в плохо 50 растворимые гидроксокомплексы и не позволяющего ему равномерно покрывать поверхность коррозионных очагов. Согласно данным табл.5, степень защиты стали в этих условиях низка. Конфокальное изображение (в) свидетельствует о глубоком и интенсивном коррозионном повреждении поверхности стали.

На фиг.9 представлены оптическая микрофотография (а), спектральное изображение (б) и конфокальное изображение (в) поверхности образца, прошедшего испытания в условиях по примеру №18 (табл.7), то есть в присутствии ингибитора, не содержащего локализованных π -связей $P=O$. На микрофотографии (а) виден целый ряд глубоких коррозионных повреждений различного характера: слева - обширный темный коррозионный очаг с изъязвленной поверхностью, в середине - глубокая темная язва и справа - углубленная язва, покрытая слоем продуктов коррозии; Спектральное изображение (б) показывает, что ингибитор адсорбирован частично по контуру обширного коррозионного очага, не затрагивая его внутреннюю часть, частично на периферии язвы в середине образца и не затрагивает углубленную язву справа, покрытую слоем продуктов коррозии, где коррозия протекает, не встречая помехи со стороны ингибитора. Наблюдаемый характер осаждения ингибитора, не содержащего локализованных π -связей $P=O$, вызван низкой прочностью образуемых им металлокомплексов, не способных к образованию сплошной и равномерной защитной пленки на поверхности стали в коррозионных очагах. Табл.7 свидетельствует, что степень защиты стали таким ингибитором низка. На конфокальном изображении (в) прослеживается структура поверхности образца на участках коррозионных повреждений. Дополнительно проведены детальные исследования спектров комбинационного рассеяния света на поверхности образца в трех точках: в точке 1, находящейся за пределами коррозионного очага, в точке 2, находящейся внутри коррозионном очаге, и в точке 3, находящейся на границе коррозионного очага. Полученные спектрограммы представлены на фиг.10, где кривая 1 - спектрограмма, полученная в точке 1 на фиг.9, кривая 2 - спектрограмма, полученная в точке 2 на фиг.9 и кривая 3 - спектрограмма, полученная в точке 3 на фиг.9. На всех кривых прослеживаются спектральная полоса деформационных колебаний CN_3 -групп в интервале $1300-1400\text{ см}^{-1}$ и полоса деформационных колебаний OH -групп в интервале $1540-1640\text{ см}^{-1}$. Интенсивность комбинационного рассеяния во всех трех точках невелика сравнительно с интенсивностью в точке 2 на фиг.4 (кривая 2 на фиг.5), что показывает на слабую и избирательную адсорбцию ингибитора.

Для контроля концентрации кислорода в водной среде может быть использован любой известный из химии способ определения концентрации кислорода, как-то: титриметрический (например, метод определения содержания кислорода по Винклеру - ОСТ 39-233-89 «Вода для завод-нения нефтяных пластов. Определение содержания растворенного кислорода в нефтепромысловых сточных водах», утвержденный приказом Министерства нефтяной промышленности СССР от 6 февраля 1989 г. №100, раздел 1.1), электрохимический (например, с использованием иономера-кислородомера «АНИОН-7051» или другого прибора), фотоколориметрический (метод определения содержания кислорода с индиго-кармином - РТМ 24.030.24-72 «Котлы паровые низкого и среднего давления. Организация и методы химического контроля за водно-химическим режимом», раздел 8) или иной известный в аналитической химии способ.

Контроль концентрации кислорода в водной среде может предшествовать введению в воду ингибитора.

Также, контроль концентрации кислорода в водной среде может производиться в процессе введения ингибитора периодически.

В случае, если в результате контроля концентрации кислорода обнаруживается, что концентрация кислорода излишне высока, то перед введением ингибитора

водную среду подвергают деаэрации до достижения концентрации кислорода не более 6,2 мг/дм³.

Деаэрацию водной среды можно осуществлять термическим [9], вакуумным [10] способом, а также посредством взаимодействия с веществами, поглощающими растворенный в воде кислород [11].

Контроль содержания магния в воде может быть осуществлен любым из многих известных для этой цели способом, как-то: методом спектрального анализа по ГОСТ Р 51309-99 «Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектрометрии», раздел 5; или титриметрическим способом, титрованием раствором трилона Б (двуназиевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты) по разности расхода трилона Б на совместное определение кальция и магния с аммиачным буферным раствором по индикатору «эриохром черный Т» и на избирательное определение кальция с раствором гидроксида калия по индикатору «мурексид».

В случае, если содержание магния в исходной воде недостаточно для осуществления заявляемого способа, в воду дополнительно вводят магний в форме водорастворимого соединения, например, сульфата магния MgSO₄ или нитрата магния Mg(NO₃)₂, до достижения содержания магния в водной среде не менее 0,208 моль/м³.

Промышленная применимость

Предлагаемый способ защиты стального оборудования от коррозии в водных средах имеет ясное предназначение, может быть осуществлен специалистом на практике и при осуществлении обеспечивает реализацию заявленного назначения.

Возможность осуществления специалистом на практике следует из того, что для каждого признака, включенного в формулу изобретения на основании описания, известен материальный эквивалент. Стальное оборудование и водная среда, как материальные объекты, известны специалистам. Ингибиторы, содержащие цинковый комплекс 1-гидроксиэтил-идендифосфоновой кислоты, известны специалистам и выпускаются промышленностью, примеры их приведены в описании. Введение ингибитора в водную среду является обычной технологической операцией, осуществляемой либо вручную, либо с помощью известного дозирующего и смесительного оборудования. Возможность и условия осуществления отличительного признака - избирательного осаждения ингибитора на поверхность стали в коррозионных очагах - раскрыты в описании и подтверждены примерами практического осуществления. В отношении всех количественных признаков (содержание кислорода и магния, температура, pH водной среды) известны как их физико-химическая природа, так и способы осуществления и контроля. Конкретные варианты способов осуществления раскрыты в описании. То же относится и к частным случаям осуществления заявляемого изобретения, характеризующихся зависимыми пунктами формулы изобретения.

Возможность реализации заявленного назначения при осуществлении изобретения подтверждается примерами практического осуществления, приведенными в описании. Это относится к любому из частных случаев заявляемого изобретения, характеризующихся зависимыми пунктами формулы изобретения.

Источники, принятые во внимание при составлении заявки

1. Патент КНР №1148572. Corrosion-proof scale-inhibitor for water-heating boiler and application method thereof (Коррозионно-защитный ингибитор отложений для водогрейных котлов и способ его применения) / Wei Gang (CN); Xiong Rongchun (CN) - МПК C02F 5/14; C23F 11/08; C02F 5/10; C23F 11/08, опубл. 30.04.1997.

2. Патент США №5314643. High temperature corrosion inhibitor (Высокотемпературный ингибитор коррозии) / Edmondson James G. (US); Pruett S.Blake (US) - МПК C10G 9/16; C10G 9/00, опубл. 24.05.1994.

3. Халдеев Г. В. Структурная коррозия металлов. - Пермь: ПГУ, 1994. - 473 с. - ISBN 5-02-001632-2. (Выкопировка прилагается).

4. Патент РФ №2344199. Способ защиты стального оборудования от коррозии в нейтральных и щелочных водных средах / Чаусов Ф.Ф. (RU) - МПК C23F 11/06; C23F 11/167, опубл. 20.01.2009.

5. Critical evaluation of stability constants of phosphonic acids (IUPAC Technical Report) / K. Popov, H. Ronkkomaki, L.H.J. Lajunen // Pure and Applied Chemistry, 2001, Vol.73, №10. - P.1641-1677. (Выкопировка прилагается).

6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. - М.: Химия, 1965. - С.230, табл.31.

7. Бусько Е.А., Мюнд Л.А., Терехин С.Н., Бурков К.А., Дятлова Н.М., Волкова Н.А. Состояние оксиэтилендифосфоновой кислоты в водных растворах // Журнал неорганической химии, 1988, Т.33, вып.3. - С.603-607. (Выкопировка прилагается).

8. Попова Т.В., Смотрица Т.В., Денисова О.Н., Аксенова Н.В. Комплексные соединения хрома (II) с оксиэтилендифосфоновой кислотой // Координационная химия, 2001, Т.27, №1. - С.42-45. (Выкопировка прилагается).

9. Патент РФ №2280812. Способ термической деаэрации воды / Шарапов В.И. (RU), Феткуллов М.Р. (RU), Цюра Д.В. (RU) - МПК F22D 1/50, опубл. 27.07.2006.

10. Патент РФ №2253622. Способ вакуумной деаэрации воды / Шарапов В.И. (RU), Малинина О.В. (RU) - МПК C02F 1/20, F22D 1/50, опубл. 10.06.2005.

11. Авт. свид. СССР №722427. Способ обработки воды ядерного реактора / Мацкевич Г.В., Пашевич В.И., Трофимов Б.А., Теплов П.В. - МПК G21F 9/06, опубл. 20.03.2000.

Таблица 1

№ водной среды	Содержание компонентов (в расчете на безводную соль), г/м ³					Содержание магния, моль/м ³
	NaCl	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	NaHCO ₃	CaCl ₂	
1	121,5	12,5	96,0	4,0	2,5	0,104
2	243,0	25,0	192,0	8,0	5,0	0,208
3	914,0	250,0	1924,0	361,0	237,0	2,08
4	2742,0	750,0	5772,0	1083,0	711,0	6,23
5	4570,0	1250,0	9620,0	1805,0	1185,0	10,39

Таблица 2

№ буферного раствора	Раствор №1			Объем раствора №1, дм ³	Раствор №2		Величина pH (по показаниям pH-метра)
	Содержание компонентов, г/дм ³ (моль/дм ³)				Содержание NaOH, г/дм ³ (моль/дм ³)	Объем раствора №2, дм ³	
	H ₃ PO ₄	CH ₃ COOH	H ₂ BO ₃				
1	3,28 (0,04)	2,4 (0,04)	2,472 (0,04)	0,1	8,0 (0,2)	0,03	4,6
2		То же		0,1	То же	0,04	5,8
3		То же		0,1	То же	0,055	7,2
4		То же		0,1	То же	0,085	11,1
5		То же		0,1	То же	0,1	11,9

Таблица 3

№ примера	Концентрация кислорода, мг/дм ³	Буферный раствор и значение pH водной среды	Содержание магния, моль/м ³	Наличие локализованной коррозии Р=О в ингибиторе	Температура, °С	Скорость коррозии ω, мг/(м ² ·с)		Степень защиты Z, %
						В контрольном опыте (без ингибитора)	В присутствии 6 мг/дм ³ ингибитора	
1	0,05	№3 (pH=7,2)	2,08	есть	75±5	0,0010	0,0004	60,0
2	0,1	То же	2,08	есть	75±5	0,0036	0,0004	88,8
3	1,0	То же	2,08	есть	75±5	0,0072	0,0006	91,7
4	6,0	То же	2,08	есть	75±5	0,0210	0,0014	93,3
5	8,0	То же	2,08	есть	75±5	0,0280	0,0056	80,0

Таблица 4

№ примера	Концентрация кислорода, мг/дм ³	Буферный раствор и значение pH водной среды	Содержание магния, моль/м ³	Наличие локализованной л-связи Р=О в ингибиторе	Температура, °С	Скорость коррозии ω, мг/(м ² ·с)		Степень защиты Z, %
						В контрольном опыте (без ингибитора)	В присутствии 6 мг/дм ³ ингибитора	
6	1,0	№1 (pH=4,6)	2,08	есть	75±5	0,0440	0,0208	52,7
7	1,0	№2 (pH=5,8)	2,08	есть	75±5	0,0364	0,0064	82,4
3	1,0	№3 (pH=7,2)	2,08	есть	75±5	0,0072	0,0006	91,7
8	1,0	№4 (pH=11,1)	2,08	есть	75±5	0,0030	0,0004	86,6
9	1,0	№5 (pH=11,9)	2,08	есть	75±5	0,0028	0,0006	78,6

Таблица 5

№ примера	Концентрация кислорода, мг/дм ³	Буферный раствор и значение pH водной среды	Содержание магния, моль/м ³	Наличие локализованной л-связи Р=О в ингибиторе	Температура, °С	Скорость коррозии ω, мг/(м ² ·с)		Степень защиты Z, %
						В контрольном опыте (без ингибитора)	В присутствии 6 мг/дм ³ ингибитора	
10	1,0	№3 (pH=7,2)	0,104	есть	75±5	0,0040	0,0008	80,0
11	1,0	То же	0,208	есть	75±5	0,0052	0,0006	88,5
3	1,0	То же	2,08	есть	75±5	0,0072	0,0006	91,7
12	1,0	То же	6,23	есть	75±5	0,0072	0,0004	94,4
т	1,0	То же	10,39	есть	75±5	0,0044	0,0016	63,6

Таблица 6

№ примера	Концентрация кислорода, мг/дм ³	Буферный раствор и значение pH водной среды	Содержание магния, моль/м ³	Наличие локализованной л-связи Р=О в ингибиторе	Температура, °С	Скорость коррозии ω, мг/(м ² ·с)		Степень защиты Z, %
						В контрольном опыте (без ингибитора)	В присутствии 6 мг/дм ³ ингибитора	
14	1,0	№3 (pH=7,2)	2,08	есть	20±5	0,0036	0,0008	77,7
15	1,0	То же	2,08	есть	35±5	0,0042	0,0008	80,9
3	1,0	То же	2,08	есть	75±5	0,0072	0,0006	91,7
16	1,0	То же	2,08	есть	95±2	0,0080	0,0008	90,0
1,7	1,0	То же	2,08	есть	98±2	0,0076	0,0016	78,9

Таблица 7

№ примера	Концентрация кислорода, мг/дм ³	Буферный раствор и значение pH водной среды	Содержание магния, моль/м ³	Наличие локализованной л-связи Р=О в ингибиторе	Температура, °С	Скорость коррозии ω, мг/(м ² ·с)		Степень защиты Z, %
						В контрольном опыте (без ингибитора)	В присутствии 6 мг/дм ³ ингибитора	
3	1,0	То же	2,08	есть	75±5	0,0072	0,0006	91,7
12	1,0	То же	6,23	есть	75±5	0,0072	0,0004	94,4
18	1,0	То же	2,08	нет	75±5	0,0070	0,0022	68,6
19	1,0	То же	6,23	нет	75±5	0,0076	0,0028	63,2

Формула изобретения

1. Способ защиты стального оборудования от коррозии в водных средах, включающий контролирование содержания кислорода в водной среде в интервале от 0,1 до 6,0 мг/дм³ и введение в водную среду ингибитора - цинкового комплекса 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты, отличающийся тем, что после введения в водную среду указанного ингибитора осуществляют избирательное осаждение защитной пленки на коррозионные очаги поверхности стального оборудования путем обеспечения содержания в водной среде магния от 0,208 до 6,23 моль/м³, температуры водной среды от 35 до 95°С и pH водной среды от 5,8 до 11,1.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве цинкового комплекса 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты используют цинковый комплекс 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты, содержащий локализованную л-связь между атомами фосфора и кислорода.

3. Способ по любому из пп.1 и 2, отличающийся тем, что перед введением ингибитора в водной среде контролируют содержание магния титриметрическим, электрохимическим или фотоколориметрическим способом.

4. Способ по любому из пп.1 и 2, отличающийся тем, что в процессе введения

ингибитора в водной среде периодически контролируют содержание магния титриметрическим, электрохимическим или фотоколориметрическим способом.

5. Способ по любому из пп.1 и 2, отличающийся тем, что перед введением ингибитора водную среду подвергают деаэрации до достижения концентрации кислорода не более $6,0 \text{ мг/дм}^3$.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что деаэрацию водной среды осуществляют способом термической деаэрации.

7. Способ по п.5, отличающийся тем, что деаэрацию водной среды осуществляют способом вакуумной деаэрации.

8. Способ по п.5, отличающийся тем, что деаэрацию водной среды осуществляют взаимодействием с веществами, поглощающими кислород.

9. Способ по любому из пп.1 и 2, отличающийся тем, что в водную среду вводят магний в форме водорастворимого соединения до достижения содержания магния в водной среде не менее $0,208 \text{ моль/м}^3$.

20

25

30

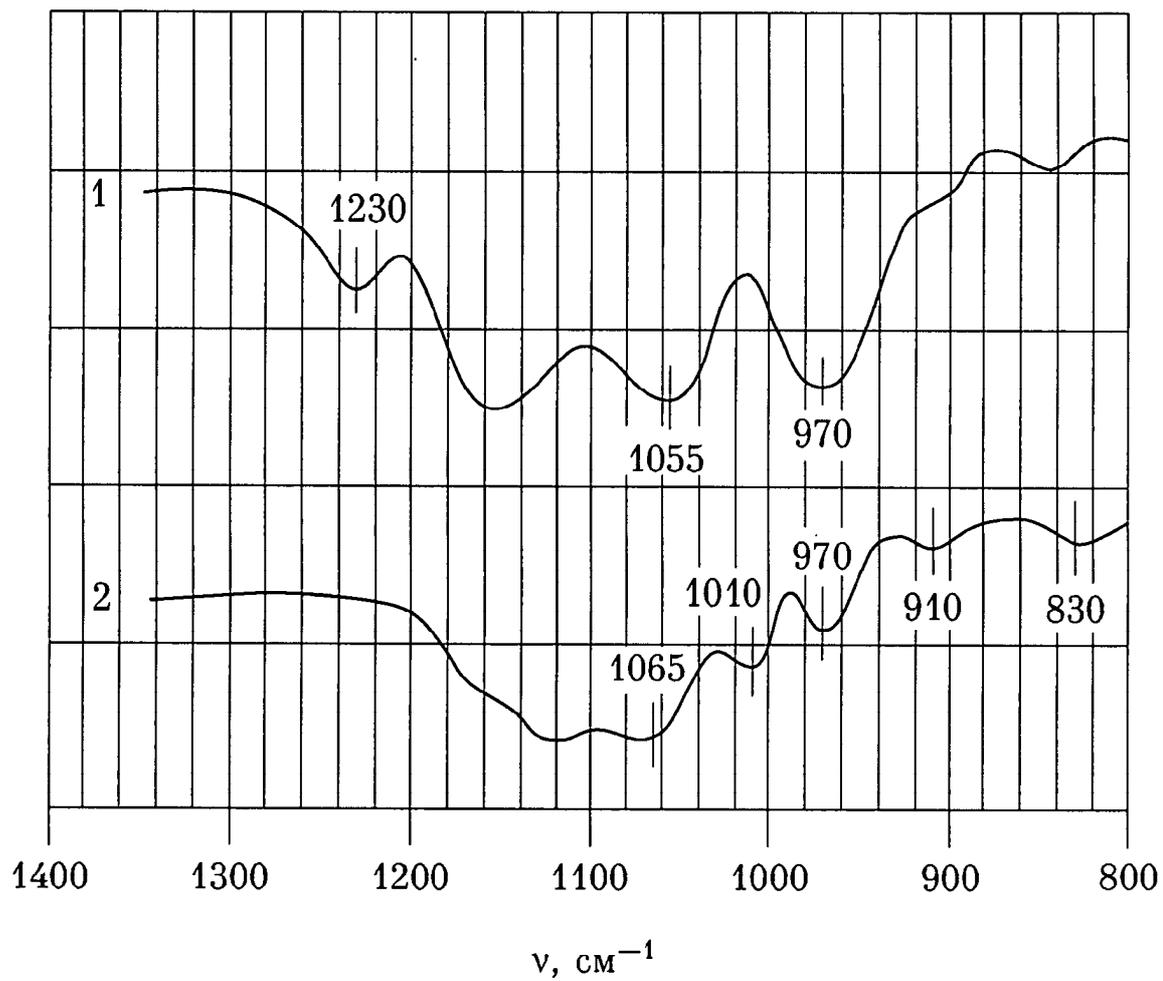
35

40

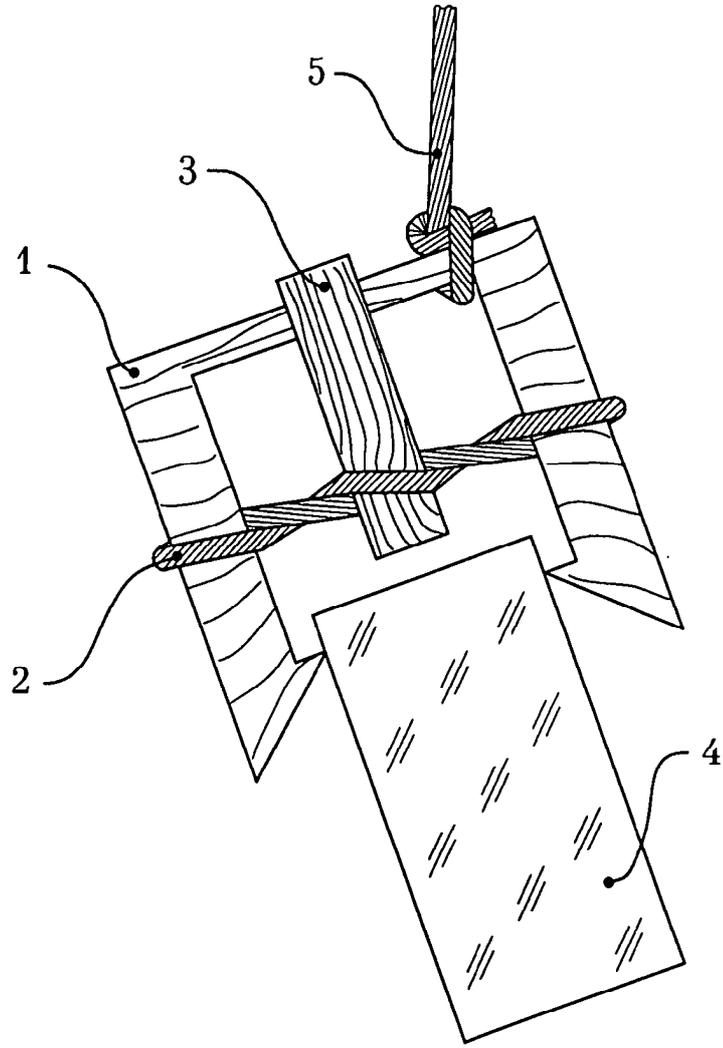
45

50

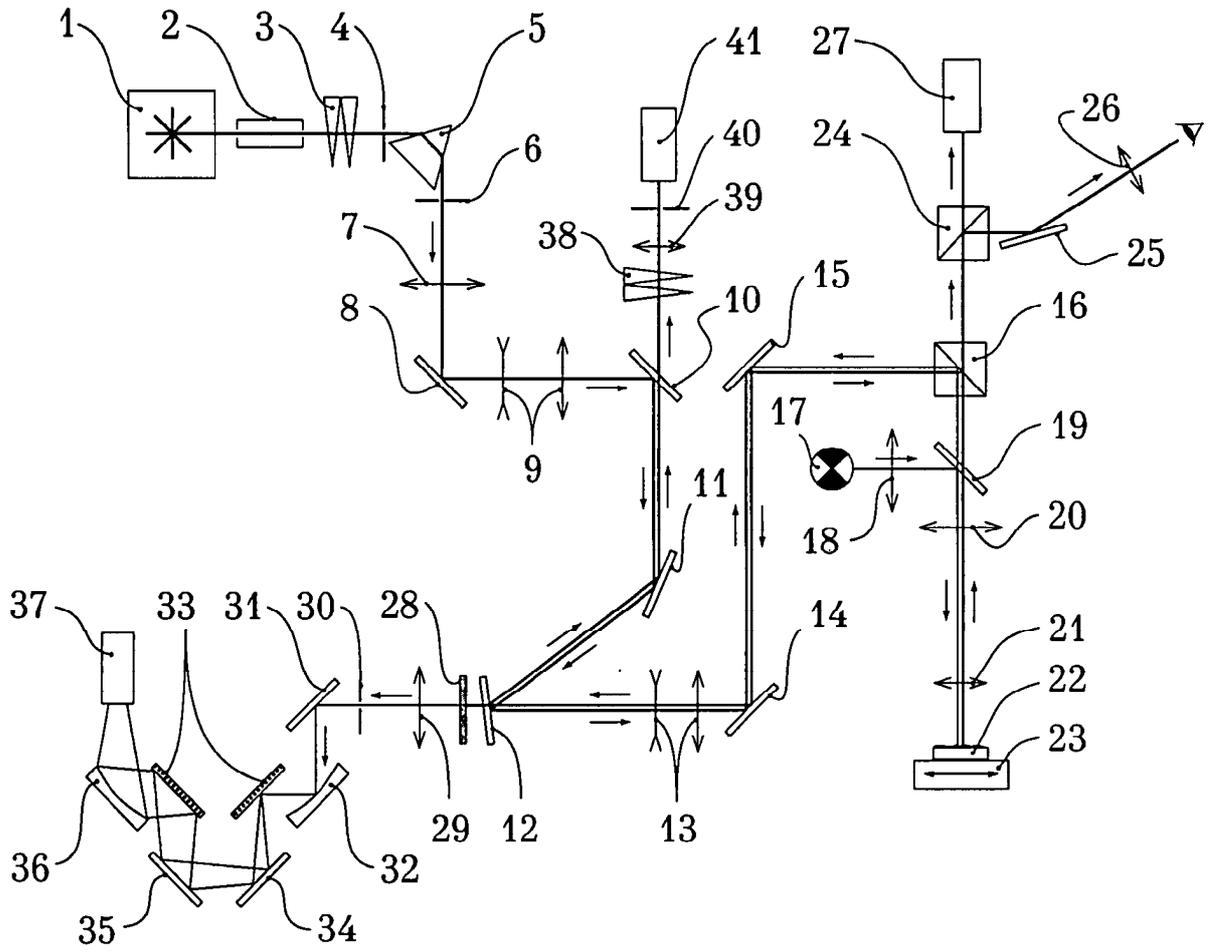
Пропускание, отн. ед.



Фиг. 1

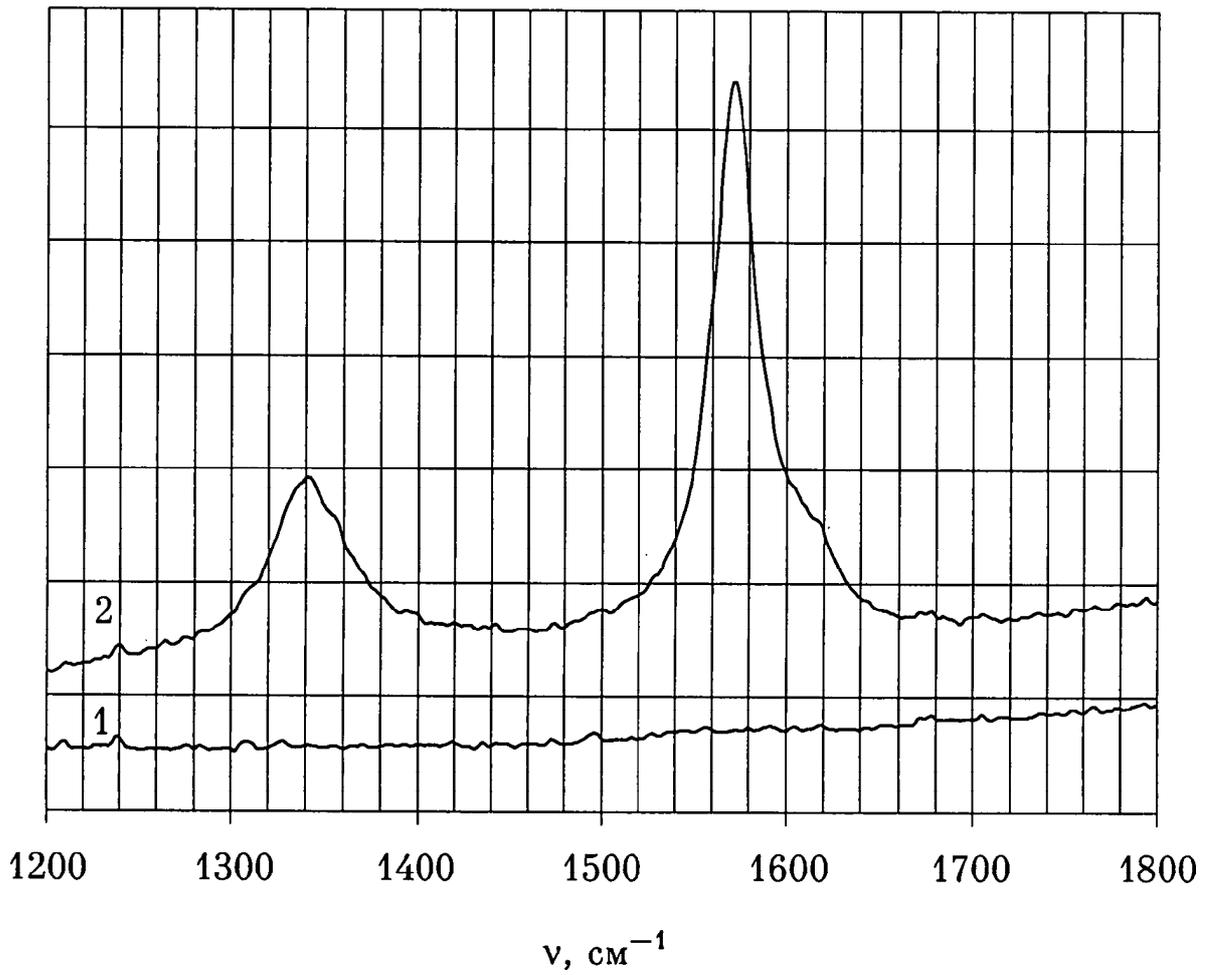


Фиг. 2

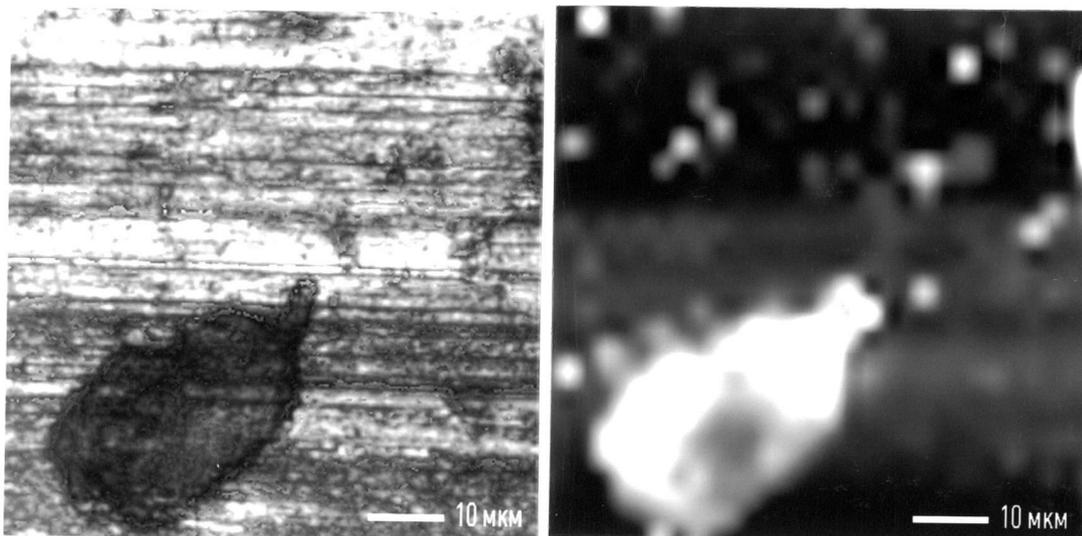


Фиг. 3

Интенсивность, отн. ед.

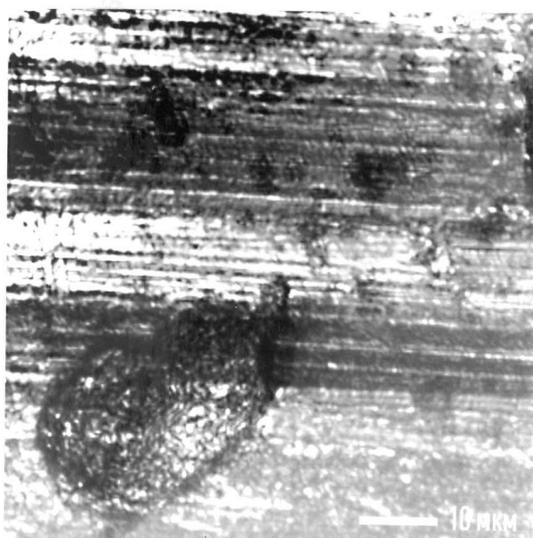


Фиг. 5



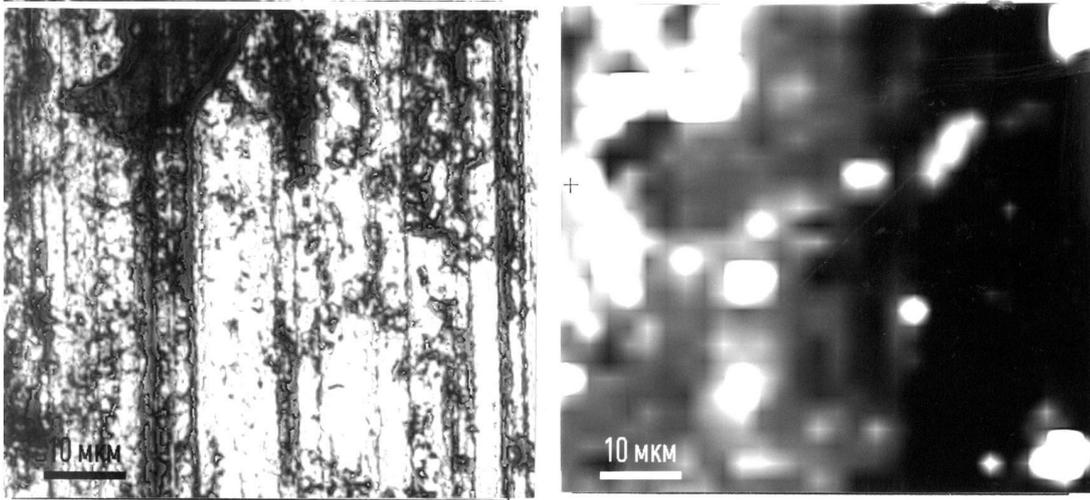
а

б



в

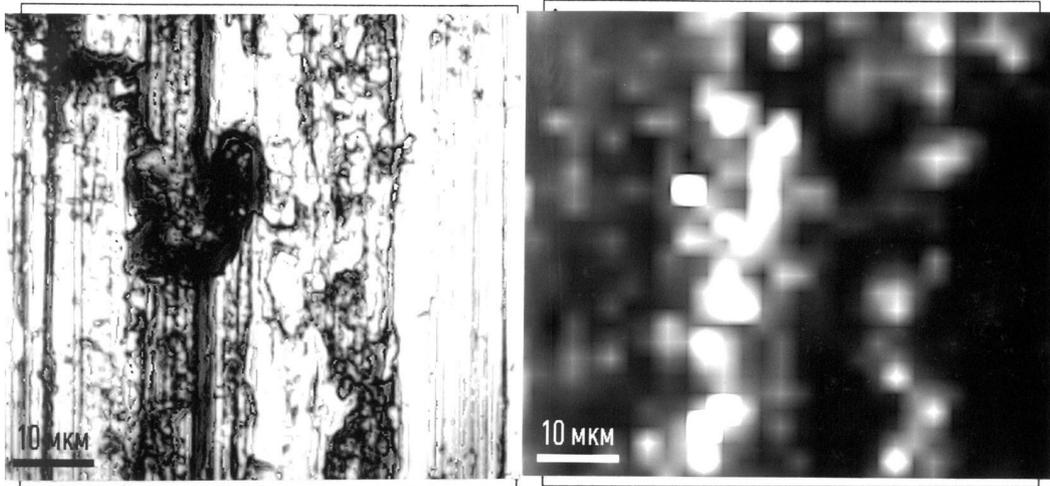
Фиг. 6



а

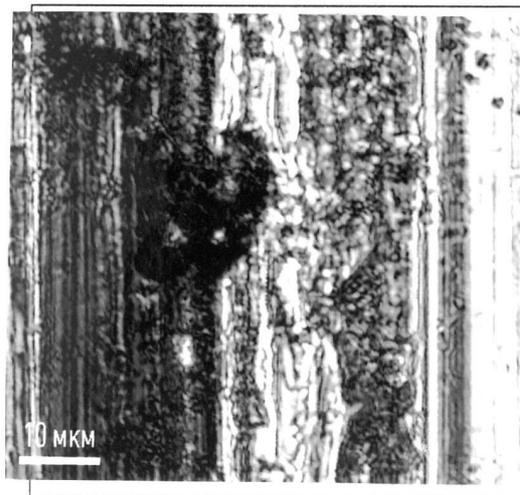
б

Фиг. 7



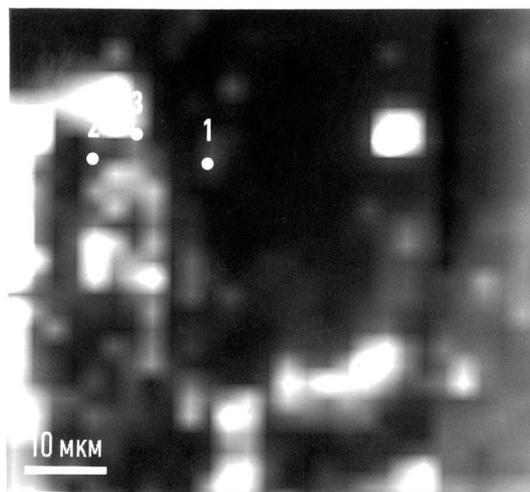
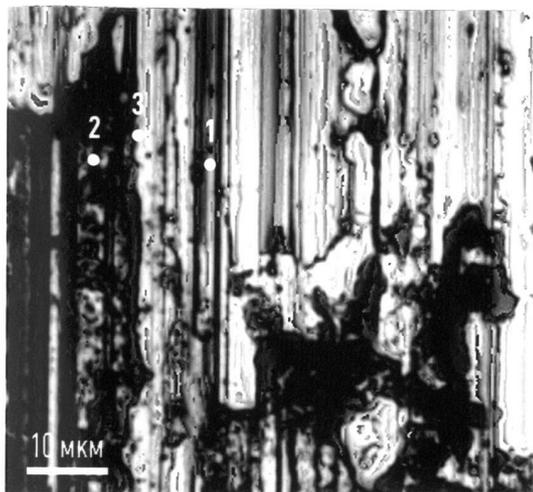
а

б



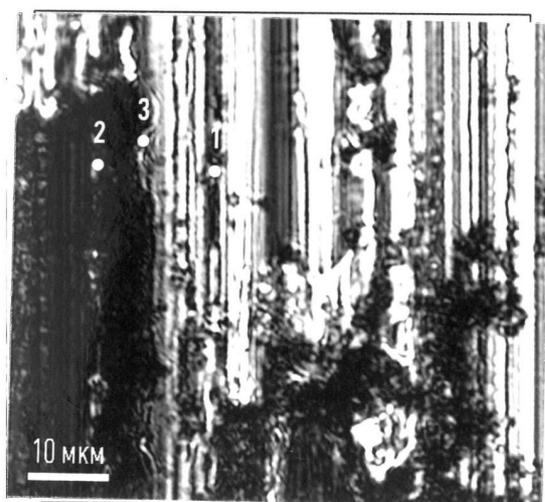
в

Фиг. 8



а

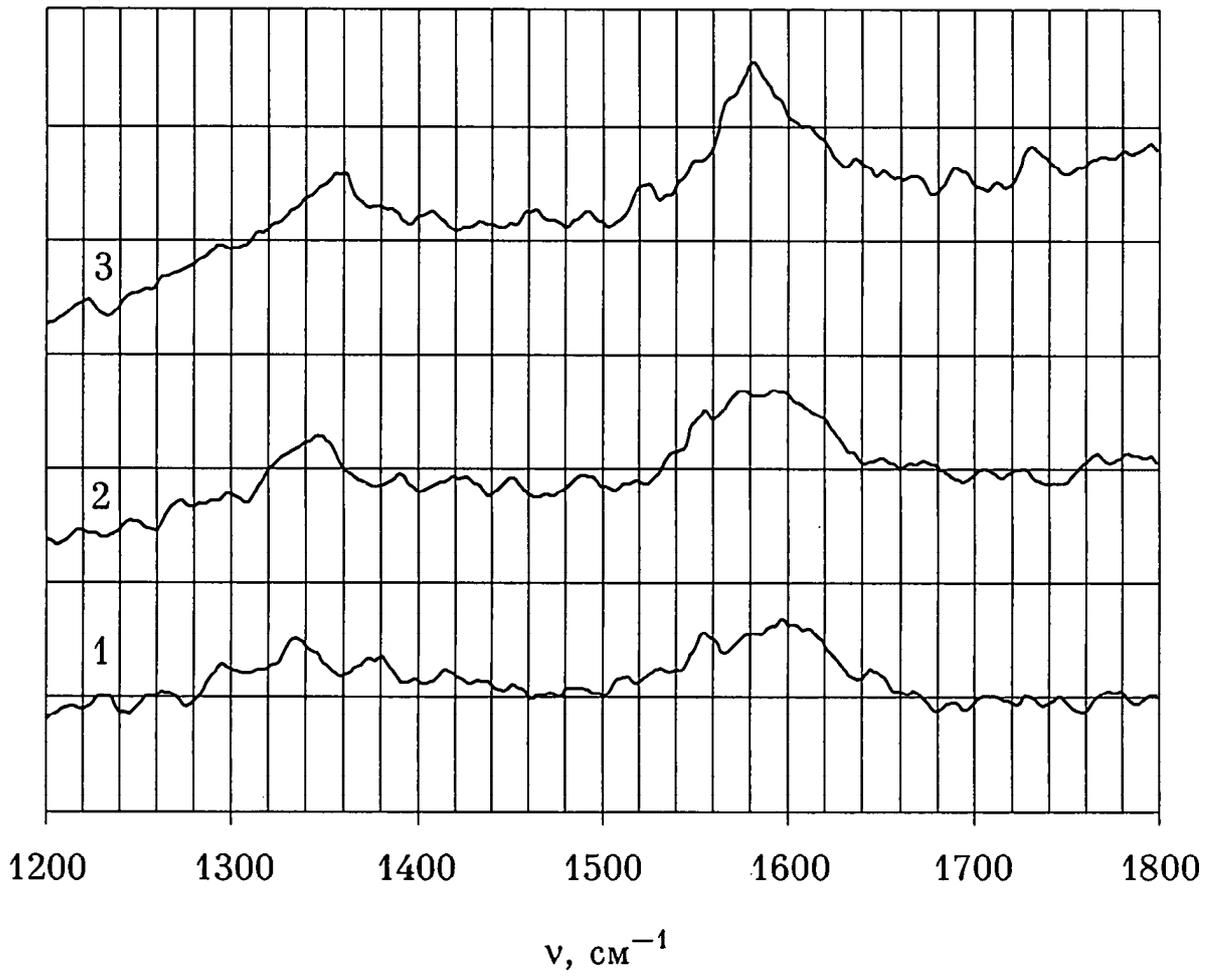
б



в

Фиг. 9

Интенсивность, отн. ед.



Фиг. 10