



(г. Ростов-на-Дону), где производятся ингибиторы солеотложений и коррозии марок ОПТИОН-313 и ЭКТОСКЕЙЛ-450, действующим началом которых являются, соответственно, оксиэтилендендифосфонатоцинкат и нитрилотриметилфосфонатоцинкат натрия. Каждый из этих препаратов выпускается как в виде водного раствора, так и в виде порошка, содержащего 92 – 97 % основного вещества. Крупнейший производитель органических фосфоновых кислот – ОАО "Химпром" (г. Новочебоксарск) выпускает препарат "АФОН 230-23А", представляющий собой водный раствор оксиэтилендендифосфонатоцинка натрия. Кроме этого, водные растворы оксиэтилендендифосфонатоцинка натрия в качестве ингибиторов солеотложений и коррозии производят ООО НПФ "Траверс" (Москва) и ВОАО "Химпром"

(г. Волгоград) (табл. 1). Можно видеть, что по своим показателям и химическому составу к химически индивидуальным цинковым комплексам ОЭДФ и НТФ кислот наиболее близки препараты, соответственно, ОПТИОН-313 и ЭКТОСКЕЙЛ-450.

Различные производители используют различные технологические процессы получения ингибиторов. Поэтому препараты разных производителей отличаются друг от друга формой выпуска (водный раствор или порошок), химическим составом и, следовательно, эксплуатационными качествами. Информация, распространяемая производителями о своих продуктах, не всегда объективна и достоверна. Во-первых, зачастую производители дают информацию рекламного характера, а во-вторых, технические условия разных предприятий-произво-

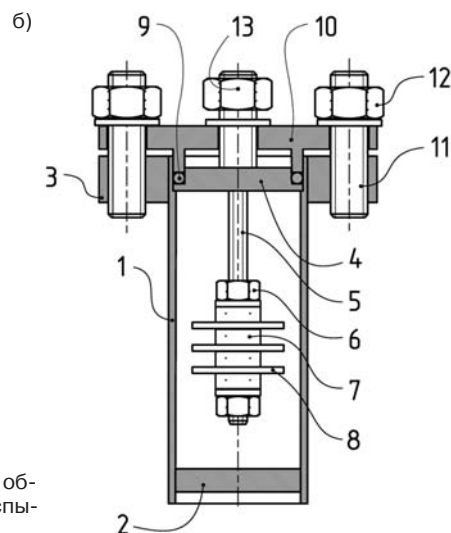
дителей могут предусматривать различные условия испытаний. В результате показатели эффективности ингибиторов, приводимые в технических условиях и товаросопроводительной документации, оказываются относимыми к разным условиям испытаний и несопоставимыми друг с другом. Кроме того, условия испытаний ингибиторов, предусматриваемые техническими условиями предприятий-производителей, обычно далеки от условий практического применения ингибиторов.

Результатом являются многочисленные случаи неудачного применения ингибиторов [4, 5], из-за которых у потребителей складывается отрицательное мнение об эффективности всех ингибиторов коррозии и солеотложений. Избежать неудач при использовании ингибиторов солеотложений и коррозии было

Таблица 1. Цинкофосфонатные ингибиторы солеотложения и коррозии

Производитель	Торговая марка	Внешний вид	Содержание основного вещества, %	Содержание цинка, %		pH	Плотность, кг/м³	ПДК в питьевой воде, мг/дм³
				в препарате	в основном веществе			
ООО "Экоэнерго", г. Ростов-на-Дону	ОПТИОН-313-1	Бесцветная или желто-коричневая жидкость	24,3 – 25,7	4,7 – 5,3	19,3 – 20,6	7 – 10	1200 – 1300	20
	ОПТИОН-313-2	Порошок светло-серого цвета с бежевым оттенком, с водой образует бесцветный раствор	92 – 97	–	–	–	–	20
	ЭКТОСКЕЙЛ-450-1	Бесцветная жидкость или жидкость со светло-желто-зелёным оттенком	19,5 – 20,5	2,7 – 3,0	13,8 – 14,6	6,8 – 7,5	1170 – 1200	5
	ЭКТОСКЕЙЛ-450-2	Порошок светло-серого цвета с бежевым оттенком, с водой образует бесцветный раствор	92 – 97	–	–	–	–	5
ООО НПФ "Траверс", Москва ОАО "Химпром", г. Новочебоксарск	Zn-ОЭДФ	Бесцветная или желтая жидкость	22 – 25	3,5 – 4,5	15,9 – 18,0	6 – 8	1200 – 1300	5
	АФОН 230-23А	Однородная жидкость от бесцветного до желто-зеленого цвета. Допускается наличие мути	20 – 25	3,5 – 4,5	17,5 – 18,0	7 – 9	1100 – 1300	4
ВОАО "Химпром", г. Волгоград	Цинковый комплекс ОЭДФ	Жидкость от желтого до коричневого цвета. Допускается образование осадка	Не менее 5*	–	–	8 – 10	1200	5
—	Химически индивидуальный оксиэтилендендифосфонатоцинкат натрия	Белый порошок, с водой образует бесцветный раствор	–	–	20,8	–	–	–
—	Химически индивидуальный нитрилотриметилфосфонатоцинкат натрия	Белый порошок, с водой образует бесцветный раствор	–	–	14,2	–	–	–

\* Массовая доля фосфора.



**Рис. 1. Внешний вид (а) и схема (б) автоклавной ячейки для проведения высокотемпературных коррозионных испытаний:**  
 1 — корпус; 2 — днище; 3 — фланец; 4 — вставка; 5 — шток-держатель образцов; 6 — гайка; 7 — изолирующая дистанционная прокладка; 8 — испытуемый образец; 9 — уплотнительное резиновое кольцо; 10 — крышка; 11 — шпилька; 12 — крепёжная гайка; 13 — вспомогательная гайка для извлечения вставки

бы вполне возможно, имея объективные данные об эффективности применения этих препаратов в условиях, идентичных условиям эксплуатации теплотехнического оборудования.

**Условия и методики испытаний**

В данной работе были испытаны в лабораторных условиях пять ингибиторов коррозии и солеотложений, в которых основным действующим веществом являются комплексы ОЭДФ или НТФ с цинком (см. табл. 1).

Из табл. 1 можно видеть, что из всех выпускаемых ингибиторов по своему стехиометрическому составу наиболее близки к химически индивидуальным веществам препараты ОПТИОН-313 и ЭКТОСКЕЙЛ-450. Испытания этих препаратов представляли наибольший интерес, так как позволяли оценить ингибирующие свойства индивидуальных комплексов, свободных от примесей. Для исследования были взяты препараты в виде порошков (ОПТИОН-313-2 и ЭКТОСКЕЙЛ-450-2), как наиболее чистые вещества. Остальные препараты, взятые для испытаний, представляли собой водные

растворы. Образец препарата Zn-ОЭДФ, выпускаемого ООО НПФ "Траверс", имеет вид прозрачной жидкости желтоватого цвета без запаха, сладко-солёной на вкус. При отстаивании и фильтровании образца препарата образования какого-либо осадка не замечено. Цинковый комплекс ОЭДФ производства ВОАО "Химпром" (г. Волгоград) — слегка мутноватая жидкость зеленовато-жёлтого цвета со слабым запахом солоноватого вкуса. При фильтровании препарата на фильтре осталось незначительное количество желтоватого осадка. Препарат АФОН 230-23А, отобранный из заводской упаковки, имеет вид мутной жидкости жёлто-зелёного цвета со слабым запахом, сладкой на вкус. При отборе пробы отмечено наличие на дне заводской упаковки слоя осадка белого цвета толщиной около 1 см, что может свидетельствовать о частичном разложении продукта во время транспортирования и хранения. При фильтровании образца на фильтре остался обильный желтовато-белый хлопьевидный осадок.

Для проведения испытаний в стандартных условиях были при-

готовлены два раствора, моделирующих различные распространённые типы природных вод. Составы растворов в соответствии с ГОСТ 9.502-82 приведены в табл. 2. Раствор № 1 моделирует мягкую умеренно коррозионную воду поверхностных источников, а раствор № 2 — жёсткую коррозионную артезианскую воду.

Опыты проводили в двух модельных растворах при различных концентрациях каждого из ингибиторов и при разных температурах, моделирующих режимы работы теплотехнических систем. В испытаниях при температуре 75 °С моделировали поведение ингибиторов в системах горячего водоснабжения. Исследования проводили при концентрациях ингибитора, равных предельно допустимой концентрации (ПДК) и 3 мг/дм<sup>3</sup>, что приблизительно составляет половину ПДК для большинства ингибиторов. В испытаниях при температуре 150 °С моделировали режимы систем теплоснабжения. Для таких тепловых сетей значение ПДК ингибитора не имеет существенного значения. Кроме того, при высокой температуре дозировка ингибитора в воду с высокой жёсткостью должна быть значительно больше, чем в иных условиях, чтобы можно было достоверно наблюдать и количественно регистрировать эффект ингибирования. Поэтому при температуре 150 °С в модельном растворе № 2

**Таблица 2. Модельные растворы для испытания ингибиторов**

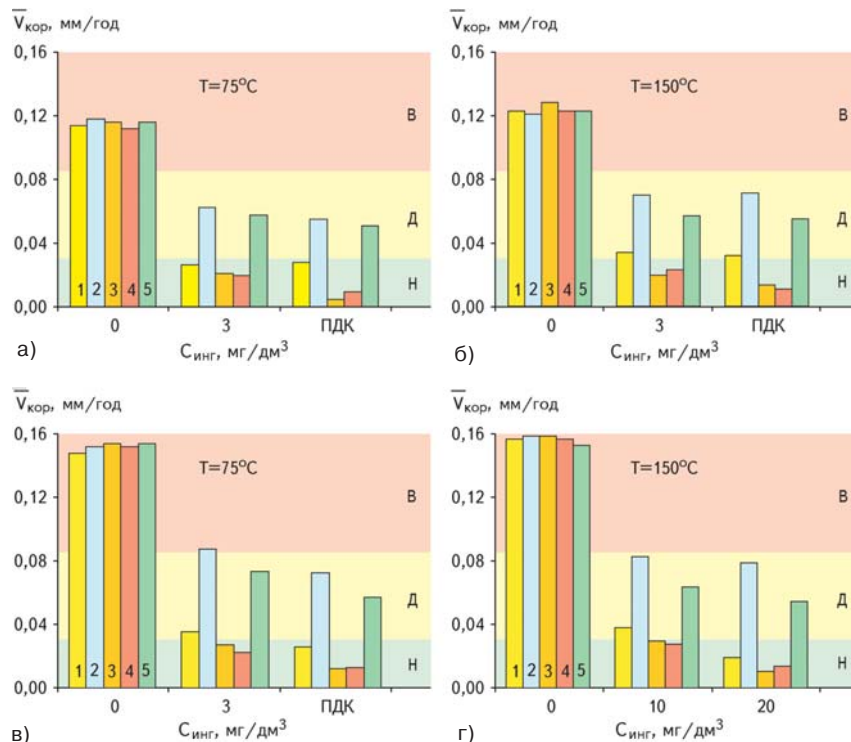
Номер раствора	Концентрация компонентов, мг/дм <sup>3</sup>					Показатели				
	NaCl	MgSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	CaCl <sub>2</sub>	Жесткость, мг-экв/дм <sup>3</sup>			Содержание, мг/дм <sup>3</sup>	
						общая	Ca	Mg	хлоридов	сульфатов
1	243,0	25,0	192,0	8,0	5,0	0,50	0,09	0,41	150,0	150,0
2	914,0	250,0	1924,0	361,0	237,0	9,2	4,3	4,9	1500,0	706,0

(жесткая вода) опыты проводили при концентрациях ингибиторов 10 и 20 мг/дм<sup>3</sup>.

Для проведения коррозионных испытаний в водных средах при повышенных температурах в условиях, максимально приближенных к условиям работы тепловых сетей, разработана конструкция герметизированной высокотемпературной коррозионной автоклавной ячейки, способной длительно выдерживать внутреннее давление без утечки исследуемой среды. За основу при конструировании автоклавной ячейки принята конструкция, предложенная специалистами ОАО "Всероссийский теплотехнический институт" в РД 153-34.1-17.465-00 "Методические указания по оценке интенсивности процессов внутренней коррозии в тепловых сетях". В этой конструкции герметизация соединения достигается соединением фланцев, между которыми располагается прокладка из эластичного материала (предпочтительно паронита). Для повышения герметичности ячейки и предотвращения утечки среды в процессе испытаний при конструировании выбрана обтюраторная схема уплотнения ячейки. Конструкция автоклавной ячейки показана на рис. 1.

Для обеспечения химической стойкости и долговечности автоклавных ячеек, а также для предотвращения загрязнения экспериментальных сред продуктами химического взаимодействия с материалом ячеек все детали ячеек, контактирующие с коррозионной средой, выполнены из стали марки 12Х18Н10Т. Массивные детали (фланец корпуса и крышка), не имеющие контакта с коррозионной средой, были изготовлены из качественной углеродистой стали марки 20.

Образцы для коррозионных испытаний изготовлены из горячекатаной листовой стали марки ВСт.Зсп по ГОСТ 380-94, ГОСТ 19903-74 и имели следующий химический состав, % по массе: 0,17-0,20 С; 0,48 — 0,50 Мп; 0,19 — 0,21 Si; 0,018 — 0,020 Р; 0,012 — 0,021 S; 0,01 — 0,02 Cr; 0,02 — 0,03 Ni; 0,04 — 0,05 Cu. Образцы представляют собой стальные пластины диаметром 40 мм и толщиной 2 — 3 мм с отверсти-

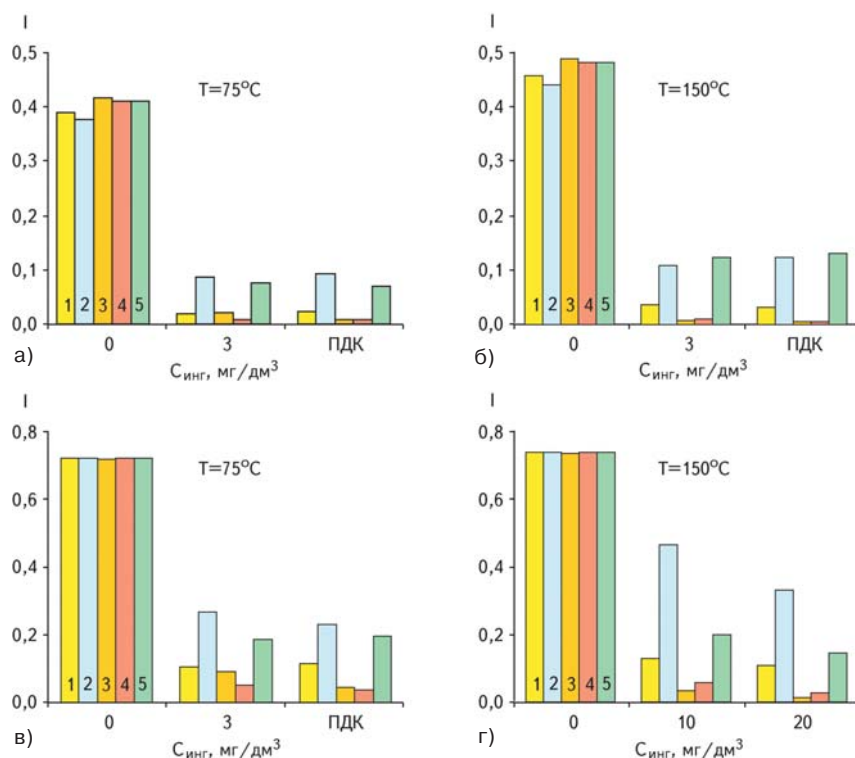


**Рис. 2. Средняя скорость коррозии  $\bar{V}_{кор}$  ВСт.Зсп в воде с малой (а, б) и высокой (в, г) жесткостью при различных температурах и концентрациях для разных ингибиторов  $C_{инг}$  (Классификационные интервалы скорости коррозии по РД 153-34.1-17.465-00: В — высокая, Д — допустимая, Н — низкая):**  
 1 — Zn-ОЭДФ (ООО НПФ "Траверс"); 2 — АФОН 230-23А (ОАО "Химпром");  
 3 — ОПТИОН-313-2 (ООО "Экоэнерго"); 4 — ЭКТОСКЕЙЛ-450-2 (ООО "Экоэнерго"); 5 — цинковый комплекс ОЭДФ (ВАО "Химпром")

ем 12 мм в центре диска. Пластины подготовили в соответствии с ГОСТ 9.502-82, ГОСТ 9.506-87. С одной стороны каждой пластины на её поверхность методом холодного клеймения наносили порядковые номера. После механической обработки образцы металла обезжировали, промывая этиловым спиртом при помощи щётки, и просушили от спирта. Поверхность образцов подвергли активации путём травления в 15 %-ной соляной кислоте в течение 1 мин. Активированные образцы трижды промывали дистиллированной водой, сушили фильтровальной бумагой, подвергли сушке при температуре  $100 \pm 5$  °С в течение 1 ч и охладили в эксикаторе над прокалённым хлористым кальцием. Каждый образец взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Взвешивание образцов повторяли до достижения постоянной массы, т.е. до тех пор, пока расхождение между значениями массы становилось менее 0,0002 г. Данное значение массы принимали за начальную массу  $m_1$  образца.

Закрытую автоклавную ячейку с помещёнными в неё образцами и раствором выдерживали в термостате в течение 10 сут при заданной температуре с погрешностью не более  $\pm 5$  °С. Испытания проводились в статических условиях, без принудительной циркуляции коррозионной среды. После выдержки в течение 10 сут автоклавную ячейку вынимали из термостата и охлаждали до комнатной температуры. Затем извлекали вставку-обтюратор со штоком-держателем образцов, снимали образцы и проводили визуальный осмотр.

Рыхлые коррозионно-солевые отложения, слабо связанные с поверхностью образцов, снимали шпателем и переносили в бюкс для высушивания и исследования. Образцы слегка ополаскивали дистиллированной водой, сушили при температуре  $100 \pm 5$  °С в течение 1 ч и помещали для охлаждения в эксикатор с предварительно прокалённым хлористым кальцием. Каждый образец взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0001 г до постоянной массы  $m_2$ .



**Рис. 3. Относительная нестабильность  $I$  водной среды с низкой (а, б) и высокой (в, г) жёсткостью при различных значениях температуры и концентрации ингибитора  $C_{инг}$  для разных ингибиторов (обозначения см. рис. 2)**

Продукты коррозии счищали с поверхности образцов деревянным или фарфоровым шпателем, а при сильном сцеплении — скальпелем. Образцы выдерживали в течение 10 мин при комнатной температуре в растворе, содержащем серную и лимонную кислоты, а также тиомочевину. Затем образцы промывали водой, одновременно очищая их поверхности мягкой резиной до полного удаления коррозионных отложений. Очищенные образцы промывали дистиллированной водой, сушили фильтровальной бумагой, обезжировали ватным тампоном, смоченным в спирте, сушили при 105 °C в течение 1 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры в эксикаторе над прокалённым хлористым кальцием. Каждый образец взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0001 г до постоянной массы  $m_3$ .

Критериями оценки коррозионного поведения металла являются:

- средняя скорость общей коррозии  $\bar{V}_{кор}$ , мм/год;
- размеры очагов коррозии;
- число очагов коррозии на единице площади.

Скорость общей коррозии каждого образца  $V_{кор, i}$  (предполагая её равномерной), мм/год, рассчитывают по формуле

$$V_{кор, i} = 87600(m_1 - m_3)/7,85St.$$

Средняя скорость коррозии образцов в автоклавной ячейке  $\bar{V}_{кор}$  рассчитывается как среднее арифметическое значений скорости коррозии  $V_{кор, i}$  для каждого образца.

Критериями оценки интенсивности солеотложений являются:

- относительная нестабильность водной среды  $I$  (безразмерная величина);
- количество и характер распределения осадка на поверхности образца.

Относительная нестабильность водной среды в автоклавной ячейке определяется по формуле

$$I = (Ж_{Ca,0} - Ж_{Ca})/Ж_{Ca,0},$$

где  $Ж_{Ca,0}$  — кальциевая жёсткость модельного раствора, определяемая перед началом эксперимента, мг-экв/дм<sup>3</sup>;  $Ж_{Ca}$  — кальциевая жёсткость водной среды в ячейке по завершении коррозионного испытания, мг-экв/дм<sup>3</sup>. Для определения кальциевой жёсткости раствора использовалась

стандартная методика определения кальциевой жёсткости в присутствии продуктов коррозии и других примесей, также утверждённая ПермНИПИнефть.

Результаты экспериментов по определению степени защиты от коррозии и степени защиты от солеотложений в двух модельных растворах для пяти исследованных ингибиторов приведены на рис. 2, 3.

По результатам экспериментов можно сделать вывод, что в отсутствие ингибитора все образцы показывают высокую скорость коррозии. В присутствии ингибиторов АФОН 230-23А и Zn-ОЭДФ производства ВОАО "Химпром" (г. Волгоград) скорость коррозии снижается до допустимой, а введение ингибиторов ОПТИОН-313-2 и ЭКТОСКЕЙЛ-450-2, а при температуре 75 °C также и Zn-ОЭДФ производства ООО НПФ "Траверс" позволяет добиться низкой скорости коррозии (см. рис. 2).

Визуальный осмотр поверхности образцов показал, что характер развития коррозионного процесса в отсутствие ингибитора и в присутствии ингибиторов различен. В отсутствие ингибитора коррозионный процесс захватывает всю поверхность образца, кроме того, на поверхности отмечаются неглубокие язвы площадью от нескольких квадратных миллиметров до нескольких сотен квадратных миллиметров, среднее число язв на 1 см<sup>2</sup> поверхности образца на разных образцах равно 4. В присутствии ингибиторов АФОН 230-23А и Zn-ОЭДФ производства ВОАО "Химпром" (г. Волгоград) равномерный коррозионный процесс на поверхности образца оказывается в значительной степени подавлен. Площадь язв также значительно уменьшается до 1 — 4 мм<sup>2</sup>, при среднем числе язв на 1 см<sup>2</sup> поверхности образца 1 — 6 язв/см<sup>2</sup>. Однако при этом массовая скорость коррозии уменьшается не столь существенно, что свидетельствует об увеличении глубины язвенного поражения металла. Стимулирующее действие указанных препаратов на процесс язвенной коррозии является негативным фактором при эксплуатации трубопроводов тепловых

сетей, так как срок службы трубопровода на практике лимитируется именно язвенными повреждениями.

В присутствии ингибитора Zn-ОЭДФ производства ООО НПФ "Траверс", а также ингибиторов ОПТИОН-313-2 и ЭКТОСКЕЙЛ-450-2 подавляется как равномерная, так и язвенная коррозия. В присутствии этих ингибиторов отмечены лишь единичные язвы небольшой глубины на образцах, подвергнутых коррозии при концентрации ингибитора 3 мг/дм<sup>3</sup>. Площадь язв не превосходила 3 — 4 мм<sup>2</sup>, а их среднее число на 1 см<sup>2</sup> поверхности образца не более 0,1 язвы/см<sup>2</sup>. При концентрациях ингибиторов, равных ПДК, а также 10 и 20 мг/дм<sup>3</sup>, язв на образцах не наблюдалось.

Причина различной эффективности ингибиторов была выяснена при исследовании образцов методами сканирующей электронной микроскопии и микрозондового анализа. На корродированной поверхности металла наблюдались обычные для развития коррозии в нейтральных средах повреждения металла, имеющие вид пирамид травления. Частицы цинка, принадлежащие ингибитору, распределены по поверхности и наблюдаются при микрозондовом анализе. На поверхности образцов, подвергнутых испытаниям с ингибиторами Zn-ОЭДФ производства ООО НПФ "Траверс", а также ОПТИОН-313-2 и ЭКТОСКЕЙЛ-450-2 производства ООО "Экоэнерго", частицы цинка распределены в основном равномерно, при этом они тяготеют к вершинам и рёбрам пирамид травления. Таким образом, можно утверждать, что осаждение защитной плёнки поверхностных цинксо-держающих комплексов в присутствии указанных ингибиторов происходит под влиянием протекающих коррозионных процессов и пространственно коррелирует с интенсивностью коррозии, что и предопределяет более высокую эффективность указанных ингибиторов. При исследовании образцов, подвергавшихся коррозии в присутствии ингибиторов АФОН 230-23А и Zn-ОЭДФ на поверхнос-

ти обнаружены отдельные островки размером до нескольких сотен микрометров, обогащённые цинком, при этом на остальной части поверхности образцов цинк практически не наблюдался. Скорее всего это свидетельствует о неконтролируемом выпадении осадка цинксо-держающих соединений вследствие химической нестойкости и распада ингибитора, что подтверждается и наличием осадка в указанных товарных препаратах. Вследствие этого значительная часть поверхности образца оказывается не защищённой от коррозии.

В жёсткой воде различия в эффективности ингибиторов разных производителей оказываются значительно более существенными, чем в мягкой воде, особенно при высокой температуре (рис. 3). Так, в присутствии 10 мг/дм<sup>3</sup> препаратов Zn-ОЭДФ и АФОН 230-23А при температуре 150 °С в растворе № 2 относительная неустойчивость водной среды достигает, соответственно 73 и 37 %. Такая неустойчивость недопустима для надёжной и безаварийной эксплуатации теп-

лотехнического оборудования. Даже в присутствии 20 мг/дм<sup>3</sup> препарата АФОН 230-23А при тех же условиях относительная неустойчивость водной среды не достигает 55 %, что также неудовлетворительно. Эти результаты обусловлены, по-видимому, недостаточной стабильностью указанных ингибиторов в жёсткой воде и при повышенной температуре. Поэтому применять ингибиторы Zn-ОЭДФ и АФОН 230-23А целесообразно только при невысокой жёсткости воды и низких рабочих температурах.

Следует отметить, что сведения о снижении эффективности фосфonatoцинкатных ингибиторов при повышенной температуре и высокой кальциевой жёсткости воды встречались в литературе и ранее [6]. Проведенные исследования позволяют заключить, что ингибиторы с составом, соответствующим выпускаемому ООО "Экоэнерго", обладают высокой стабильностью и могут быть успешно использованы в более жёстких условиях по сравнению со многими другими препаратами.

*Таким образом, наибольшей эффективностью ингибирования солеотложений и коррозии обладают ингибиторы ОПТИОН-313-2 и ЭКТОСКЕЙЛ-450-2. К ним близок по эффективности препарат Zn-ОЭДФ. Ингибитор АФОН 230-23А обладает недостаточно высокой эффективностью ингибирования солеотложений и низкой степенью защиты от коррозии. Скорее всего, это объясняется неустойчивостью ингибитора при его транспортировании и хранении, вследствие чего из ингибитора выпадает осадок. Поэтому образцы препарата АФОН 230-23А, отобранные непосредственно на выходе из производства ОАО "Химпром", могут показать в испытаниях более высокие ингибирующие свойства. Ингибитор Zn-ОЭДФ обладает средними показателями эффективности.*

#### Литература

1. Чаусов Ф.Ф. Модель влияния адсорбируемых примесей на рост кристаллов малорастворимых солей из слабо пересыщенных растворов // "Теоретические основы химической технологии", 2008, Т.42, № 2.
2. Журавлёв В.А., Чаусов Ф.Ф., Савинский С.С. Конкурентный рост кристаллической и аморфной фаз в водных растворах карбоната и нитрилотриметилфосфоната кальция // "Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования", 2006, № 5,
3. Балабан-Ирменин Ю.В., Липовских В.М., Рубашов А.М. Защита от внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей. М.: Энергоатомиздат, 1999.
4. Чаусов Ф.Ф. и др. Причина аварии — "Комплексон" // Сантехника, отопление, кондиционирование. 2006. № 7.
5. Ремезов В.Н., Юрин В.М. Проблемы выбора новых технологий // ЖКХ. 2005. № 3.
6. Потапов С.А., Дриккер Б.Н., Цирульникова Н.В. О применении цинкового комплекса ОЭДФ в системах теплоснабжения и горячего водоснабжения // Энергосбережение и водоподготовка. 2004. № 3. ■