

Сравнительные испытания фосфонатоцинкатных ингибиторов солеотложений и коррозии

Еще недавно применение ингибиторов солеотложений и коррозии было новым способом водоподготовки, и разработчикам этих технологий требовалось убеждать теплотехников в целесообразности их применения [1–6]. В настоящее время обработка воды тепловых сетей ингибиторами широко распространена, и многие предприятия-производители предлагают свои препараты, введение которых в воду должно защитить оборудование от коррозии и накипеобразования. Перед каждым специалистом, задумывающимся о долговечной и безаварийной эксплуатации теплотехнических установок, встает вопрос: одинаково ли эффективны различные препараты, а если нет, то какому следует отдать предпочтение?

Автор Ф.Ф. ЧАУСОВ, к.х.н., Удмуртский государственный университет

Широкое применение в качестве ингибиторов солеотложений получили оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ) $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$, нитрилотриметилфосфоновая кислота (НТФ) $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_3$, а также их натриевые, калиевые и аммонийные соли. Наибольшей эффективностью в качестве ингибиторов коррозии обладают комплексы указанных кислот с цинком. Высокая эффективность фосфонатоцинкатных ингибиторов коррозии отмечена еще Кузнецовым и др. [7–9] и подтверждена специалистами ВТИ [10]. Составы композиций указанных кислот с цинком и способы их получения изобре-

ны А.П. Ковальчуком с соавторами и защищены патентами [11, 12].

В настоящее время в России фосфонатоцинкатные ингибиторы коррозии выпускаются целым рядом предприятий. Ведущим предприятием по выпуску цинковых комплексов органофосфоновых кислот и внедрению фосфонатной обработки воды является ООО «Экоэнерго» (г. Ростов-на-Дону). Этим предприятием выпускаются ингибиторы солеотложений и коррозии «Опцион-313» (Option-313) и «Эктоскейл-450» (Ektoscale-450), действующим началом которых являются, соответственно, оксиэтилидендифосфонатоцинкат

и нитрилотриметилфосфонатоцинкат натрия. Отметим, что каждый из этих препаратов выпускается как в виде водного раствора, так и в виде порошка, содержащего 92–97% основного вещества. Крупнейший производитель органофосфоновых кислот — ОАО «Химпром» (г. Новочебоксарск) выпускает препарат «АФОН 230-23А», представляющий собой, в основном, водный раствор оксиэтилидендифосфонатоцинката натрия. Кроме этого, водные растворы оксиэтилидендифосфонато-

■ Основные показатели качества цинкофосфонатных ингибиторов солеотложений и коррозии

табл. 1

Наименование (торговая марка)	Производитель	Внешний вид	Содержание основного вещества, %	Содержание цинка в препарате, %	Содержание цинка в основном веществе, %	pH	Плотность, кг/м ³	ПДК в питьевой воде, мг/дм ³
«Опцион-313-1»	ООО «Экоэнерго», г. Ростов-на-Дону	Бесцветная или желто-коричневая жидкость	24,3–25,7	4,7–5,3	19,3–20,6	7,0–10,0	1200–1300	20
«Опцион-313-2»	То же	Порошок светло-серого цвета с бежевым оттенком, с водой образует бесцветный раствор	92–97	–	–	–	–	20
«Эктоскейл-450-1»	То же	Бесцветная жидкость или жидкость со светло-желто-зеленым оттенком	19,5–20,5	2,7–3,0	13,8–14,6	6,8–7,5	1170–1200	5
«Эктоскейл-450-2»	То же	Порошок светло-серого цвета с бежевым оттенком, с водой образует бесцветный раствор	92–97	–	–	–	–	5
«Zn-ОЭДФ»	ООО НПФ «Траверс», г. Москва	Бесцветная или желтая жидкость	22–25	3,5–4,5	15,9–18,0	6,0–8,0	1200–1300	5
«АФОН 230-23А»	ОАО «Химпром», г. Новочебоксарск	Однородная жидкость от бесцветного до желто-зеленого цвета. Допускается наличие мути	20–25	3,5–4,5	17,5–18,0	7,0–9,0	1100–1300	4
Цинковый комплекс «ОЭДФ»	ВООА «Химпром», г. Волгоград	Жидкость от желтого до коричневого цвета. Допускается образование осадка.	Не менее 5*	–	–	8,0–10,0	1200	5
Химически индивидуальный оксиэтилидендифосфонатоцинкат 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.

■ Составы и свойства модельных растворов для испытания ингибиторов

табл. 2

№ раствора	Массовая концентрация компонентов, мг/дм ³					Карбонатный индекс, (мг-экв/дм ³) ²	Показатели качества					
	NaCl	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	NaHCO ₃	CaCl ₂		Жесткость, мг-экв/дм ³			Щелочность, мг-экв/дм ³	Хлориды, мг/дм ³	Сульфаты, мг/дм ³
							Общая	Ca	Mg			
1	243,0	25,0	192,0	8,0	5,0	0,009	0,50	0,09	0,41	0,1	150,0	150,0
2	914,0	250,0	1924,0	361,0	237,0	18,49	9,2	4,3	4,9	4,3	1500,0	706,0

цинката натрия в качестве ингибиторов солеотложений и коррозии производят ООО НПФ «Траверс» (г. Москва) и ВОАО «Химпром» (г. Волгоград). Основные показатели качества выпускаемых в РФ фосфонатоцинкатных ингибиторов приведены в табл. 1. Помимо показателей качества товарных препаратов, в табл. 1 приведены также свойства химически индивидуальных комплексов ОЭДФ и НТФ с цинком.

Различные производители используют различные технологические процессы получения ингибиторов. Поэтому препараты различных производителей отличаются друг от друга формой выпуска (водный раствор или порошок), химическим составом и, следовательно, эксплуатационными качествами. Информация, распространяемая различными производителями о своих продуктах, не всегда объективна и достоверна. Тому есть две причины. Во-первых, конкуренция заставляет производителей распространять о своих продуктах информацию рекламного характера. Во-вторых, нормативная документация различных предприятий-производителей может предусматривать отличные друг от друга условия испытаний. В результате фактические показатели эффективности применения конкретного ингибитора в конкретных условиях часто отличаются от заявляемых. Из-за этого у потребителей складывается отрицательное мнение об эффективности всех ингибиторов коррозии и солеотложений.

Достоверные сведения об эффективности ингибиторов коррозии и солеотложений, выпускаемых различными предприятиями, можно получить только путем сравнительных испытаний эффективности этих препаратов в сопоставимых условиях при

контроле воспроизводимости экспериментальных данных. 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.

Из табл. 1 можно видеть, что из всех выпускаемых ингибиторов по своему стехиометрическому составу наиболее близки к химически индивидуальным веществам препараты «Опцион-313» и «Эктоскейл-450». Испытание указанных препаратов представляло наибольший интерес, так как позволяло оценить ингибирующие свойства практически индивидуальных комплексов, свободных от примесей. Для исследования были взяты препараты в виде порошков (товарные марки «Опцион-313-2» и «Эктоскейл-450-2»), как наиболее чистые вещества. Все 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-соленой на вкус. При отстаивании и фильтровании образца препарата образования какого-либо осадка не замечено. Цинковый комплекс ОЭДФ производства ВОАО «Химпром» (г. Волгоград) — слегка мутноватой жидкости зеленовато-желтого цвета со слабым запахом, солоноватого вкуса. При фильтровании препарата на фильтре осталось незначительное количество желтоватого осадка. Препарат «АФОН 230-23А», отобранный на котельной из заводской упаковки, имеет вид мутной жидкости желто-зеленого 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 приготовлены два раствора, моделирующих различные распространенные 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 — жесткую коррозионную артезианскую воду.

Опыты проводили при различных концентрациях каждого из ингибиторов и при различных температурах в каждом из двух модельных растворов (табл. 3). В испытаниях при температуре 75 °С моделировали поведение ингибиторов в системах горячего водоснабжения. В связи с этим были выбраны два значения концентрации: равное предельно допустимой концентрации (ПДК) данного ингибитора в питьевой воде и 3 мг/дм³, приблизительно равное половине ПДК для большинства ингибиторов. В испытаниях при 150 °С моделировали режимы систем теплоснабжения. Поэтому для проведения опытов при температуре 150 °С в модельном растворе №2 была выбрана иная шкала концентраций ингибиторов, нежели в остальных экспериментах. Это объясняется тем, что данный температурный и концентрационный режим характерен для закрытых тепловых сетей с подпиткой жесткой водой из артезианских источников. Для таких тепловых сетей значение ПДК ингибитора не имеет существенного зна-

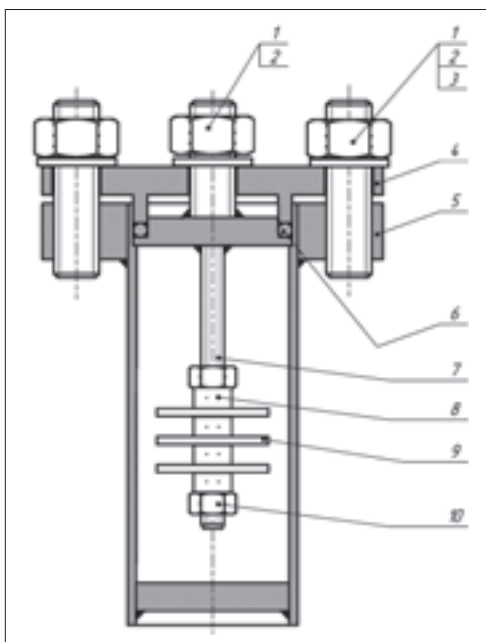
■ Условия проведения опытов

табл. 3

Температурные режимы, °С	Концентрации ингибиторов, мг/дм ³	
	Раствор №1	Раствор №2
75	0 (холостой опыт)	0 (холостой опыт)
	3	3
	ПДК	ПДК
150	0 (холостой опыт)	0 (холостой опыт)
	3	10
	ПДК	20

чения, кроме того, дозировка ингибитора в воду с высокой жесткостью при высокой температуре должна быть значительно больше, чем в иных условиях, чтобы можно было достоверно наблюдать и количественно регистрировать эффект ингибирования.

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. Конструкция автоклавной ячейки схематически показана на рис. 1. За основу при конструировании автоклавной ячейки принята конструкция испытательных сборок для оценки интенсивности внутренней коррозии в тепловых сетях по РД 153-34.1-17.465-00. В оригинальном варианте, предложенном специалистами ОАО «Всероссийский теплотехнический институт» [13], герметизация соединения достигается соединением фланцев, между которыми располагается прокладка из эластичного материала (предпочтительно, паронита). Однако опыт эксплуатации фланцевых соединений показывает, что при продолжительной эксплуатации в условиях повышенной температуры паронит утрачивает эластичность и при повторной сборке-разборке ячейки не обеспечивает герметичности. Поэтому для повышения герметичности ячейки и предотвращения утечки среды в процессе испытаний при конструировании выбрана обтюраторная схема уплотнения ячейки.



■ Рис. 1. Схема автоклавной ячейки для проведения высокотемпературных коррозионных испытаний (1 — гайка M16; 2 — шайба 16; 3 — шпилька M16x60; 4 — крышка; 5 — корпус; 6 — уплотнительное кольцо; 7 — обтюраторная вставка; 8 — дистантор; 9 — испытуемый образец; 10 — гайка M8)

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, были изготовлены из нержавеющей стали аустенитного класса марки 12Х18Н10Т. Корпуса ячеек были изготовлены путем полуавтоматической электродуговой сварки в среде защитных газов (аргона). После сварки ячейки были подвергнуты дефектоскопии сварных швов мето-

дом просвечивания. Массивные детали (фланец корпуса и крышка), не имеющие контакта с коррозионной средой, были изготовлены из качественной углеродистой стали марки 20. Внешний вид автоклавной ячейки, изготовленной по представленной схеме и чертежам, показан на рис. 2.

Для коррозионных испытаний были изготовлены образцы из горячекатаной листовой стали марки ВСт.3сп по ГОСТ 380-94, ГОСТ 19903-74. Химический состав стали для изготовления образцов приведен в табл. 4. Образцы представляют собой стальные круглые пластины толщиной 2-3 мм, наружным диаметром 40 мм с отверстием в центре диска 12 мм. Пластины подготовили в соответствии с ГОСТ 9.502-82, ГОСТ 9.506-87. Заготовки для пластин нарезали из листа стали одной партии, отступив по 100 мм от каждого края листа. Просверлив отверстия диаметром 12 мм, образцы собрали в пакеты на оправках и обработали на токарном станке до заданного наружного диаметра. Обработанные пластины подвергли шлифовке на плоскошлифовальном станке до чистоты поверхности Rz от 8 до 12 мкм. С одной стороны каждой пластины на ее поверхность методом холодного клеймения нанесли порядковые номера. После механической обработки образцы металла обезжирили, промывая этиловым спиртом



■ Рис. 2. Автоклавная ячейка для проведения коррозионных испытаний при повышенных температурах (а — в разобранном виде (на штоке-держателе видна изолирующая оболочка и изолирующий дистантор); б — в собранном виде, подготовленная к установке в термостат)

■ Химический состав стали ВСтЗсп

табл. 4

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	As
Требования по ГОСТ 380-94	0,14–0,22	0,40–0,65	0,12–0,30	не более 0,04	не более 0,05	не более 0,30	не более 0,30	не более 0,30	не более 0,08
Фактически	0,17–0,20	0,48–0,50	0,19–0,21	0,018–0,020	0,012–0,021	0,01–0,02	0,02–0,03	0,04–0,05	–

при помощи щетки, и просушили от спирта. Поверхность образцов подвергли активации путем травления в 15 % соляной кислоте в течение 1 мин. Активированные образцы трижды промыли дистиллированной водой, осушили фильтровальной бумагой, подвергли сушке при температуре $100 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 1 ч и охладили в эксикаторе над прокаленным хлористым кальцием. Каждый образец взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0001 г, фиксируя его массу в лабораторном журнале. Взвешивание образцов повторяли ежедневно до тех пор, пока расхождение между последовательными значениями массы одного и того же образца не будет менее 0,0002 г (в дальнейшем — «взвешивание до постоянной массы»). Достигнутое постоянное значение массы принимали за начальную массу m_1 образца.

Подготовленные образцы закрепляли на штоке-держателе автоклавной ячейки в количестве 3 шт. Для изолирования образцов от штока последний снабжали изолирующей оболочкой из кремнийорганического термостойкого каучука, а для изолирования образцов друг от друга и обеспечения беспрепятственного контакта со средой на шток между образцами и зажимными гайками надевали 10-миллиметровые шайбы-дистанторы из того же материала. Собранный пакет погружали в ячейку, предварительно заполненную избранным для испытаний модельным раствором, в который при помощи пипетки вводили заданное количество ингибитора. Убедившись, что вставка-обтюратор плотно лежит на фиксирующем уступе внутренней стенки автоклавной ячейки, в кольцевой паз между вставкой-обтюратором и внутренней стенкой корпуса укладывали уплотнительное кольцо из термостойкой резины. Затем на вставку устанавливали крышку

таким образом, чтобы фасонный выступ крышки вошел в кольцевой паз между вставкой-обтюратором и внутренней стенкой корпуса. Убедившись, что кольцевой выступ крышки плотно прилегает к уплотнительному кольцу и не заедает в кольцевом пазу, крышку фиксировали четырьмя гайками, навинчиваемыми на шпильки. Закрытую автоклавную ячейку с помещенными в нее образцами и раствором выдерживали в термостате в течение 10 суток при заданной с погрешностью не более $\pm 5^\circ\text{C}$. Испытания проводились в статических условиях, без принудительной циркуляции коррозионной среды. После выдержки в течение 10 суток автоклавную ячейку извлекали из термостата и охлаждали до комнатной температуры. Осторожно извлекали вставку-обтюратор со штоком держателем образцов и снимали образцы. Визуальный осмотр образцов проводили по ГОСТ 9.909-86.

Рыхлые коррозионно-солевые отложения, слабо связанные с поверхностью образцов, снимали шпателем и перенесли в бюкс для высушивания и исследования. Образцы слегка ополаскивали дистиллированной водой, сушили при температуре $100 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 1 ч и помещали для охлаждения в эксикатор с предварительно прокаленным хлористым кальцием. Каждый образец взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г до постоянной массы m_2 .

После этого приступали к удалению отложений. 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 резинкой до полного удаления коррозионных отложений. Очищенные образцы промывали дистиллированной водой, осушили фильтровальной бумагой, обезжирировали ватным тампоном, смоченным в спирте, сушили при 105°C в течение 1 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры в эксикаторе над прокаленным хлористым кальцием. Каждый образец взвешивали на аналитических ве-

сах с точностью до 0,0001 г, до постоянной массы m_3 .

Критериями оценки коррозионного поведения металла являются:

- изменение внешнего вида;
- размеры очагов коррозии;
- количество очагов коррозии на единицу площади.

Скорость образования отложений [кг/м²/год] рассчитывают по формуле:

$$V_{\text{отл}} = \frac{87600(m_2 - m_1 + m')}{St},$$

где m' — масса рыхлых отложений, содержащихся в боксе, после высушивания [г]; S — площадь поверхности образца, контактирующей с теплоносителем [см²]; t — время испытаний [час].

Скорость общей коррозии каждого образца (предполагая ее равномерной) [мм/год] рассчитывают по формуле:

$$V_{\text{кор}} = \frac{87600(m_1 - m_3)}{7,85St}.$$

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

Рассчитывают относительное отклонение скорости коррозии каждого образца от средней скорости коррозии в ячейке, в процентах, по формуле:

$$\frac{V_{\text{кор},i} - \bar{V}_{\text{кор}}}{\bar{V}_{\text{кор}}} \cdot 100, \%$$

где $V_{\text{кор},i}$ — скорость коррозии по данному образцу; $\bar{V}_{\text{кор}}$ — средняя скорость коррозии по ячейке.

Если относительное отклонение скорости коррозии одного из образцов превышает 60 % значения средней скорости коррозии в ячейке, то это указывает на недостаточную воспроизводимость экспериментальных данных.

В этом случае эксперимент полностью повторяли со всеми образцами, предварительно отшлифовав их до исходного состояния.

Степень защиты от коррозии $Z_{\text{кор}}$ в процентах рассчитывают по формуле:

$$Z_{\text{кор}} = \frac{\bar{V}_{\text{кор}}^* - \bar{V}_{\text{кор}}}{\bar{V}_{\text{кор}}^*} \cdot 100, \%$$

где $\bar{V}_{\text{кор}}^*$ — средняя скорость коррозии в ячейке с коррозионной средой без до-

бавки ингибитора (в холостом опыте) [мм/год]; $\bar{V}_{кор}$ — средняя скорость коррозии в ячейке с коррозионной средой с добавкой ингибитора [мм/год].

Для определения щелочности раствора, извлеченного из автоклавной ячейки, использовалась стандартная методика определения щелочности, утвержденная Пермским государственным научно-исследовательским и проектным институтом нефтяной промышленности ПермНИПИнефть Министерства нефтяной промышленности СССР.

Для определения кальциевой жесткости раствора использовалась стандартная методика определения кальциевой жесткости в присутствии продуктов коррозии и других мешающих примесей, также утвержденная ПермНИПИнефть. Определение основано на осаждении мешающих примесей перманганатом калия и аммиаком с последующим определением кальция титрованием «Трилоном Б» в присутствии индикатора — мурексида. Относительную нестабильность водной среды в автоклавной ячейке определяют по формуле:

$$I = \frac{Ж_{Ca,0} - Ж_{Ca}}{Ж_{Ca,0}}$$

где $Ж_{Ca,0}$ — кальциевая жесткость модельного раствора, определяемая по данной методике перед началом эксперимента [мг+эquiv/дм³]; $Ж_{Ca}$ — кальциевая жесткость водной среды в ячейке по завершении коррозионного испытания [мг+эquiv/дм³]. Степень защиты от солевых отложений в процентах рассчитывают по формуле:

$$Z_{CO} = \frac{I^* - I}{I} \cdot 100, \%$$

где I^* — относительная нестабильность водной среды без добавки ингибитора (в холостом опыте); I — относительная нестабильность водной среды с добавкой ингибитора.

Результаты экспериментов по определению степени защиты от коррозии и степени защиты от солеотложений в двух модельных растворах при всех условиях, приведенных в табл. 3, для пяти исследованных ингибиторов, приведены на рис. 3–6.

На рис. 3 приведены диаграммы, показывающие сопоставление степени защиты от коррозии для пяти различных ингибиторов в воде с малой жесткостью при различных значениях температуры и концентрации ингибитора. Такие же диаграммы, показывающие степень

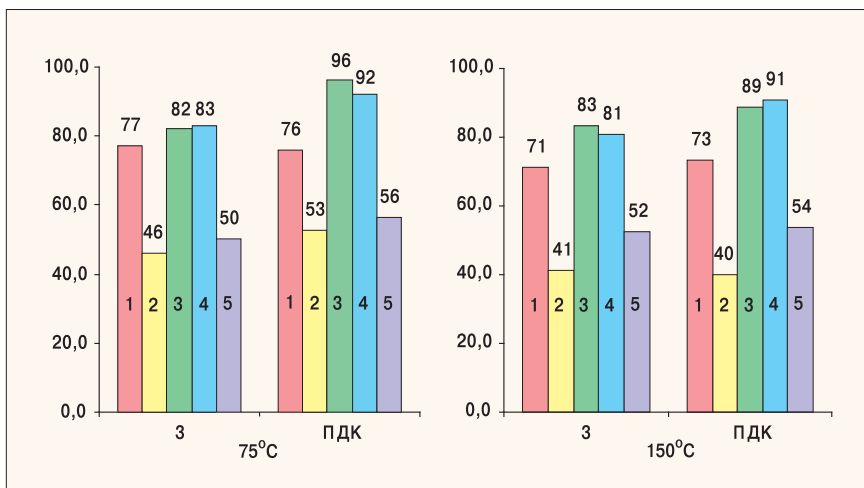


Рис. 3. Степень защиты от коррозии в воде с малой жесткостью (раствор №1; при различных значениях температуры (75 и 150 °С) и концентрации (3 мг/дм³ и ПДК) для пяти различных ингибиторов (1 — «Цинк-ОЭДФ» производства ООО НПФ «Траверс»; 2 — «АФОН 230-23А» производства ОАО «Химпром»; 3 — «Опцион-313-2» производства ООО «Экоэнерго»; 4 — «Эктоскейл-450-2» производства ООО «Экоэнерго»; 5 — цинковый комплекс ОЭДФ производства ВОАО «Химпром»)

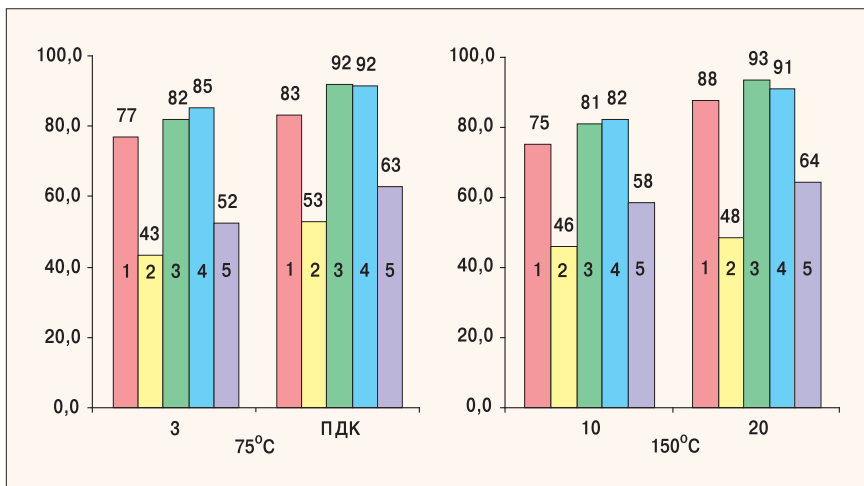


Рис. 4. Степень защиты от коррозии в воде с высокой жесткостью (раствор №2; при различных значениях температуры (75 и 150 °С) и концентрации (3 мг/дм³; 20 мг/дм³ и ПДК) для пяти различных ингибиторов (обозначения ингибиторов см. рис. 3)

защиты от коррозии тех же ингибиторов при тех же температурах и различных концентрациях, но в воде с высокой жесткостью, представлены на рис. 4. Погрешность численных данных, относящихся к значениям, составляет от 2,5 до 6 %.

Визуальный осмотр поверхности образцов показал, что характер развития коррозионного процесса в отсутствие ингибитора и в присутствии различных ингибиторов различен. В отсутствие ингибитора коррозионный процесс захватывает всю поверхность образца, кроме того, на этой равномерно корродированной поверхности отмечаются неглубокие язвы площадью от нескольких мм² до нескольких сотен мм², среднее число язв на 1 см² поверхности образца на различных образцах различно и составляет

от 0,3 до 4 язв/см². В присутствии ингибиторов «АФОН 230-23А» и «Цинк-ОЭДФ» производства ВОАО «Химпром» равномерный коррозионный процесс на поверхности образца оказывается в значительной степени подавлен. Площадь язв также значительно уменьшается до величины 1–4 мм², при среднем числе язв на 1 см² поверхности образца 1–6 язв/см².

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 не-

гативным 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 «Опцион-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/дм³. Площадь язв не превышала 3–4 мм², а их среднее число на 1 см² поверхности образца не более 0,1 язвы/см². При концентрациях ингибиторов, равных ПДК, а также 10 и 20 мг/дм³, язвы на образцах не наблюдались. Отмечена незначительная равномерная коррозия.

Причина различной эффективности ингибиторов была в значительной степени выявлена при исследовании образцов методом сканирующей электронной микроскопии с микронзондовым анализом. На корродированной поверхности металла наблюдаются обычные для развития коррозии в нейтральных средах повреждения металла, имеющие вид пирамид травления. Частицы цинка, принадлежащие ингибитору, распределены по поверхности и наблюдаются при микронзондовом анализе. На поверхности образцов, подвергнутых испытаниям с ингибиторами «Zn-ОЭДФ» производства ООО НПФ «Траверс», а также «Опцион-313-2» и «Эктоскейл-450-2» производства ООО «Экоэнерго», частицы цинка распределены в основном равномерно, при этом они тяготеют к вершинам и ребрам пирамид травления.

Таким образом, можно утверждать, что осаждение защитной пленки поверхностных цинксодержащих комплексов в присутствии указанных ингибиторов происходит под влиянием протекающих коррозионных процессов и пространственно корре-

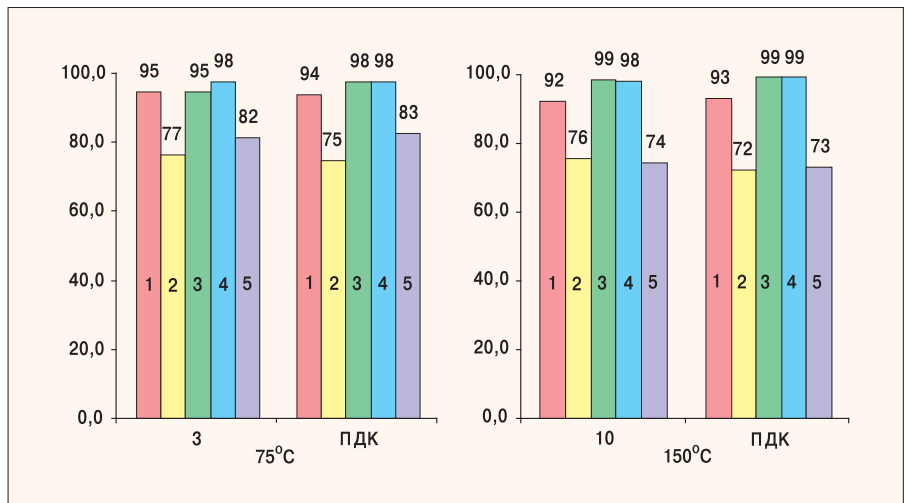


Рис. 5. Степень защиты от солеотложений в воде с низкой жесткостью (раствор №1; при различных значениях температуры (75 и 150°C) и концентрации (3 мг/дм³ и ПДК) для пяти различных ингибиторов (обозначения ингибиторов см. рис. 3)

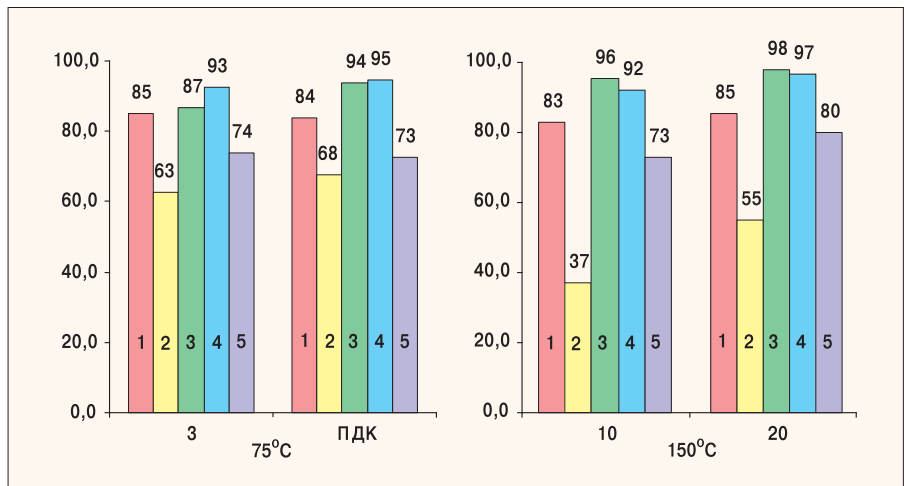


Рис. 6. Степень защиты от солеотложений в воде с высокой жесткостью (раствор №2; при различных значениях температуры (75 и 150°C) и концентрации (3 мг/дм³; 20 мг/дм³ и ПДК) для пяти различных ингибиторов (обозначения ингибиторов см. рис. 3)

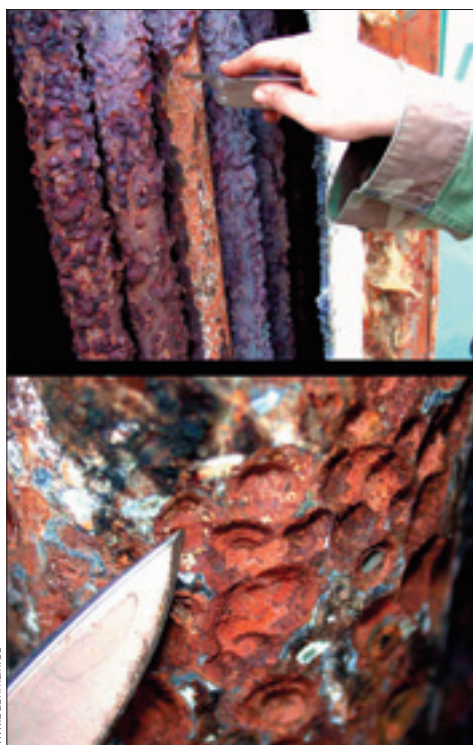
лирует с интенсивностью коррозии, что и предопределяет более высокую эффективность указанных ингибиторов. При исследовании образцов, подвергавшихся коррозии в присутствии ингибиторов «АФОН 230-23А» и «Цинк-ОЭДФ» производства ВОАО «Химпром» (г. Волгоград) на поверхности обнаружены отдельные островки размером от нескольких микрометров до нескольких сотен микрометров, обогащенные цинком, при этом на остальной части поверхности образцов цинк практически не наблюдается.

Скорее всего, это свидетельствует о неконтролируемом выпадении осадка цинксодержащих соединений вследствие химической нестойкости и распада ингибитора, что подтверждается и наличием осадка в указанных товарных препаратах. Вследствие этого значи-

тельная часть поверхности образца оказывается незащищенной от коррозии.

Диаграммы, изображающие степень защиты от солеотложений для пяти различных ингибиторов в воде с малой жесткостью при различных значениях температуры и концентрации ингибитора, представлены на рис. 5. Можно отметить, что при невысокой жесткости водной среды все ингибиторы проявляют достаточно высокую эффективность. Вместе с тем, различия в эффективности также имеются, и эти различия следует учитывать на практике при выборе препарата. Аналогичные диаграммы, показывающие степень защиты от солеотложений для тех же ингибиторов при тех же температурах и различных концентрациях, но в воде с высокой жесткостью, изображены на рис. 6. Можно отметить, что в жесткой воде различия в эффек-

тивности ингибиторов различных производителей оказываются значительно более существенными, чем в мягкой воде, особенно при высокой температуре. Так, препараты «Цинк-ОЭДФ» производства ВОАО «Химпром» и «АФОН 230-23А» в концентрациях 10 мг/дм³ при температуре 150°C в растворе №2 показали степень защиты от солеотложений, соответственно, 73 и 37%. Эти значения явно недостаточны для эффективной защиты теплотехнического оборудования от солеотложений. Даже в концентрации 20 мг/дм³ при тех же условиях препарат «АФОН 230-23А» показал эффективность лишь 55%, что также неудовлетворительно. Эти результаты обусловлены, по-видимому, недостаточной стабильностью указанных ингибиторов в жесткой воде и при повышенной температуре. Поэтому область применения ингибиторов «Цинк-ОЭДФ» производства ВОАО «Химпром» и «АФОН 230-23А» целесообразно ограничить невысокой жесткостью воды и низкими рабочими температурами. Следует отметить, что сведения о снижении эффективности фосфонатоцинкатных ингибиторов при повышенной температуре и высокой кальциевой жесткости воды встречались в литературе и ранее [14]. Однако не было выяснено, на какой ассортимент промыш-



www.bushman.cc

ленно выпускаемых ингибиторов могут быть обобщены эти сведения. Проведенные исследования позволяют заключить, что ингибиторы с составом, близким к стехиометрическому, выпускаемые ООО «Экоэнерго», обладают более высокой стабильностью и могут быть успешно использованы в более жестких условиях по сравнению со многими другими препаратами.

В целом можно заключить, что в условиях данных испытаний наибольшей эффективностью ингибирования солеотложений и коррозии обладают ин-

гибиторы «Опцион-313-2» и «Эктоскейл-450-2». К ним близок по эффективности препарат «Zn-ОЭДФ» производства ООО НПФ «Траверс». Ингибитор «АФОН 230-23А» в изученных условиях обладает недостаточно высокой эффективностью ингибирования солеотложений и низкой степенью защиты от коррозии. Скорее всего, это объясняется нестойкостью 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 «Цинк-ОЭДФ» производства ВОАО «Химпром» (г. Волгоград) обладает средними показателями эффективности. □

1. Чаусов Ф.Ф. Ингибирование роста кристаллов солей щелочноземельных металлов в водных растворах. Теория и технические приложения. Автореф. дисс. к.х.н. Нижний Новгород: ННТУ, 2005.
2. Журавлев В.А., Чаусов Ф.Ф., Савинский С.С. Влияние фосфонатов на образование кристаллических и аморфных фаз карбоната кальция в водных растворах // Журнал «С.О.К.», №7/2006.
3. Чаусов Ф.Ф., Раевская Г.А. Комплексный водно-химический режим тепловых энергетических систем низких параметров. Издание 2-е, исправленное и дополненное. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2003.
4. Чаусов Ф.Ф., Раевская Г.А., Плетнев М.А. Применение ингибиторов солеотложений и коррозии в системах отопления // Журнал «С.О.К.», №9/2003.
5. Чаусов Ф.Ф., Плетнев М.А., Казанцева И.С. Опыт применения комплексной обработки воды в системе горячего водоснабжения города Можга // Журнал «С.О.К.», №3/2004.
6. Чаусов Ф.Ф., Плетнев М.А., Казанцева И.С. Химический контроль комплексной водоподготовки // Журнал «С.О.К.», №9/2004.
7. Кузнецов Ю.И. Защита металлов, №3/1984, т. 20.
8. Кузнецов Ю.И., Исаев В.А., Старобинская И.В., Бардашева Т.И. Защита металлов, №6/1990, т. 26.
9. Кузнецов Ю.И., Исаев В.А., Трунов Е.А. Защита металлов, №5/1990, т. 26.
10. Балабан-Ирменин Ю.В., Липовских В.М., Рубашов А.М. Защита от внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей. — М.: Энергоатомиздат, 1999.
11. Ковальчук А.П., Иванова Н.А. Состав для ингибирования солеотложений и коррозии. Патент РФ №2115631, МПК C02F 5/14, 1998.
12. Ковальчук А.П. Состав для ингибирования солеотложений и коррозии и способ его получения. Патент РФ №2205157, МПК C02F 5/14, 2003.
13. Балабан-Ирменин Ю.В., Рубашов А.М. Методические указания по оценке интенсивности процессов внутренней коррозии в тепловых сетях. РД 153-34.1-17.465-00. М.: АООТ «Всероссийский дважды ордена Трудового Красного Знамени теплотехнический научно-исследовательский институт», 2000.
14. Потапов С.А., Дрикер Б.Н., Цирульникова Н.В. О применении цинкового комплекса ОЭДФ в системах теплоснабжения и горячего водоснабжения // «Энергосбережение и водоподготовка», №3/2004.



www.bushman.cc