

**NEWS**

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 144 – 148

## **EFFECT OF ALKALINE EARTH METALS AND ZINC PHOSPHONATES ON CORROSION PROCESSES OF BRASS AND IRON IN HIGHLY MINERALIZED WATERS**

**V. N. Statsjuk, L. A. Fogel, U. Sultanbek**

D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemical, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: vadim.st@inbox.ru, fogel.lidiya@mail.ru, ULARBEKSULTANBEK@mail.ru

**Keywords:** corrosion, brass, iron, complexonates, alkaline earth metals.

**Abstract.** This work is devoted to the effect of phosphonates of alkaline earth metals ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) and zinc (II) in highly mineralized surface and artesian waters on the corrosion processes of iron and brass-samples. To carry out corrosion tests using independent electrochemical and gravimetric methods. It was established, that complexonates CaNTF, MgNTF to inhibit corrosion processes on brass on samples in highly mineralized waters. The use of corrosion inhibitors ZnNTF similar conditions leads to increase of corrosion processes on brass samples, whereas their use in iron specimens reduces the corrosion rate. These experimental data can be used in heat power equipment to prevent corrosion processes of highly mineralized waters. Based on the experimental data, it was concluded that the use of surface and artesian waters causes inhibition of the corrosion processes on brass samples, whereas the corrosion inhibitor ZnNTF promotes corrosion processes under similar conditions.

УДК 620.193; 620.191.8

## **ВЛИЯНИЕ ФОСФАНАТОВ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЦИНКА НА ПРОТЕКАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ЛАТУНИ И ЖЕЛЕЗЕ В ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОДАХ**

**В. Н. Стацик, Л. А. Фогель, У. Султанбек**

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан

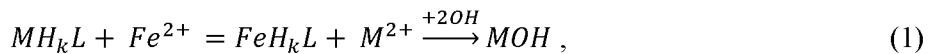
**Ключевые слова:** коррозия, латунь, железо, комплексонаты, щелочно-земельные металлы.

**Аннотация.** Работа посвящена установлению влияния агрессивных поверхностных и артезианских вод на коррозионные процессы на латунных и железных образцах в присутствии фосфонатов щелочно-земельных металлов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) и цинка (II). Для проведения коррозионных испытаний использовали независимые электрохимический и гравиметрический методы. Установлено, что комплексонаты CaNTF, MgNTF в агрессивных водах ингибируют протекание коррозионных процессов на латунных образцах. Использование ингибитора коррозии ZnNTF в аналогичных условиях приводит к усилению коррозионных процессов на латунных образцах, тогда как на железных образцах он уменьшает скорость коррозии. Полученные экспериментальные данные могут найти применение в теплоэнергетическом оборудовании для предотвращения коррозионных процессов в агрессивных высокоминерализованных водах. На основании полученных экспериментальных данных сделан вывод о том, что поверхностные и артезианские воды вызывают торможение коррозионных процессов на латунных образцах, тогда как ингибитор коррозии ZnNTF в аналогичных условиях стимулирует коррозионные процессы.

Среди ингибиторов комплексообразующего типа наибольшее распространение получили комплексоны и комплексонаты с ионами металлов. Важное место среди комплексонов занимают фосфорсодержащие комплексоны, такие как 1-гидрооксиэтан-1,1-дифосфоновая кислота (ОЭДФ), нитрилоритиметиленфосфоновая кислота (НТФ) и их комплексы с ионами металлов.

Особый интерес представляют комплексонаты фосфоновых кислот  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , которые являются ингибиторами коррозии стали [1,2]. Уменьшение скорости коррозионных процессов при использовании этих комплексонатов, очевидно, обусловлено нейтрализацией отрицательного заряда комплексонов катионами щелочно-земельных металлов. В результате подобных взаимодействий уменьшается гидрофильность комплексонов, усиливается их адсорбция.

Механизм действия ингибиторных композиций на основе НТФ, ОЭДФ и ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  на железном образце можно представить следующим образом [3]



где  $\text{H}_k\text{L}$  – фосфоновая кислота НТФ и ОЭДФ;  $\text{M}$ - катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Протекание реакции (1) обусловлено более низкими значениями констант устойчивости фосфонатов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  с аналогичными соединениями железа. Так, для СаНТФ, MgНТФ константы устойчивости соответственно равны  $\lg K = 3,7$  и  $3,9$ , тогда как для комплексонатов железа  $\lg K = 12,5$  [3] Поэтому электрофильное замещение иона комплексообразователя  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  на ионы  $\text{Fe}^{2+}$  термодинамически становится выгодным.

При взаимодействии ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  с  $\text{OH}^-$ , которые образуются в результате сопряженной катодной реакции восстановления молекулярного кислорода, растворенного в исследуемом растворе по реакции:



происходит осаждение на поверхности защищаемого металла труднорастворимых гидроксидов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  произведения растворимости которых соответственно равны р.ПР = 5,19 и 9,22. Эти соединения наряду с адсорбцией ингибитора способствуют защите стали. Нельзя исключить образование гетеро- и полиядерных комплексов фосфатов с ионами щелочно-земельных металлов. Установленные закономерности об ингибиторных способностях комплексонатов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  с фосфоновыми кислотами становятся актуальными в водах с высокой минерализацией во многом сходных с природными водами, используемые в теплоэнергетическом оборудовании.

Представляло интерес выяснить влияние НТФ и ZnНТФ на протекание коррозионных процессов на латунных образцах Л-70 в водах с разным минеральным составом и разной коррозионной активностью.

### Экспериментальная часть

Определение коррозионных параметров для латунных образцов в используемых средах оценивали независимым электрохимическим методом с помощью коррозиметра «Моникор 2М» и гравиметрическим методом согласно ГОСТ 9.402-80 (п.5) [4]. Измерения проводили в проточной установке при температуре 25°C и скорости потока используемых растворов 1,6 м/с.

Для проведения испытаний в стандартных условиях были приготовлены два раствора, моделирующие различные распространенные типы природных вод. Составы растворов в соответствии с ГОСТ 9.502-82 приведены в таблице.

Для приготовления растворов использовали НТФ «чд.а». Комплексонат цинка ZnНТФ готовили согласно патенту [4]. Оксид цинка, гидроксид натрия, а также соли  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$   $\text{CaCl}_2$  имели квалификацию «чд.а.» и «х.ч.».

#### Модельные растворы для испытания ингибиторов

Номер раствора	Концентрация компонентов, мг/дм <sup>3</sup>					Показатели				
	NaCl	MgCl	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{NaHCO}_3$	$\text{CaCl}_2$	Жесткость, мг-экв/дм <sup>3</sup>			Содержание, мг/дм <sup>3</sup>	
						общая	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	хлоридов	сульфатов
1	243,0	25,0	192,0	8,0	5,0	0,5	0,09	0,41	150,0	150,0
2	941,0	250,0	1924,0	361,0	237,0	9,2	4,3	4,9	1500,0	706,0

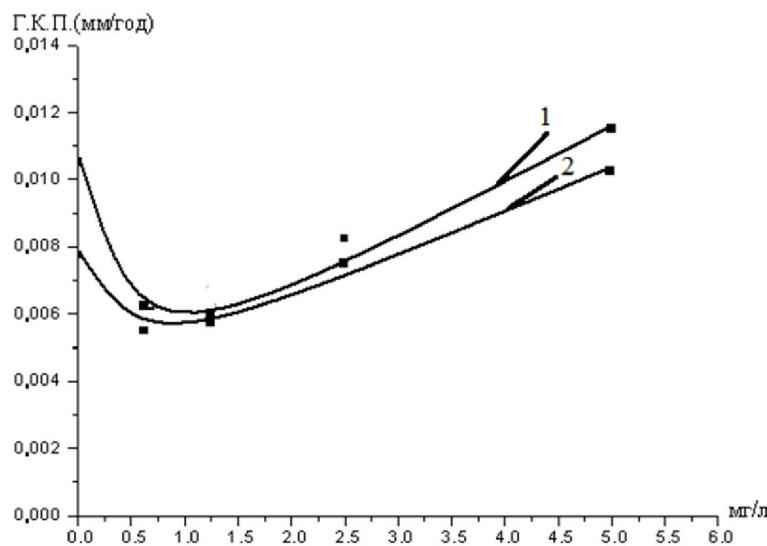


Рисунок 1 – Зависимости изменения Г.К.П. на латунном образце  
в модельных растворах (1) и (2) от концентрации НТФ

На рисунке 1 сопоставлены зависимости изменения глубины коррозионного проникновения (Г.К.П.) для латунных образцов в модельных растворах для разных концентраций НТФ.

Концентрацию НТФ изменили от 0,625 мг/л до 5 мг/л. Согласно рисунку 1 величина Г.К.П. для модельного раствора 1 в отсутствии НТФ заметно больше, чем для модельного раствора 2. В интервале концентраций НТФ от 0,5 до 2,0 мг/л кривые 1 и 2 практически совпадают. При более высоких концентрациях НТФ величина Г.К.П. на латунном образце в модельных растворах 1 и 2 заметно увеличивается. При этом наибольшее увеличение Г.К.П. характерно для модельного раствора 1.

Для подтверждения полученных экспериментальных данных по изменению скорости коррозии латунных образцов в модельных растворах 1 и 2 нами получены данные с использованием независимого гравиметрического метода. На рисунке 2 представлена зависимость скорости коррозии на латунных образцах в модельных растворах 1 и 2 от концентрации НТФ, определенные гравиметрическим методом.

Согласно рисунку 2, изменение скорости коррозии латунных образцов от концентрации НТФ определенное гравиметрическим методом сходно с зависимостью изменения глубины коррозионного проникновения от концентрации НТФ, полученной электрохимическим методом (рисунок 1).

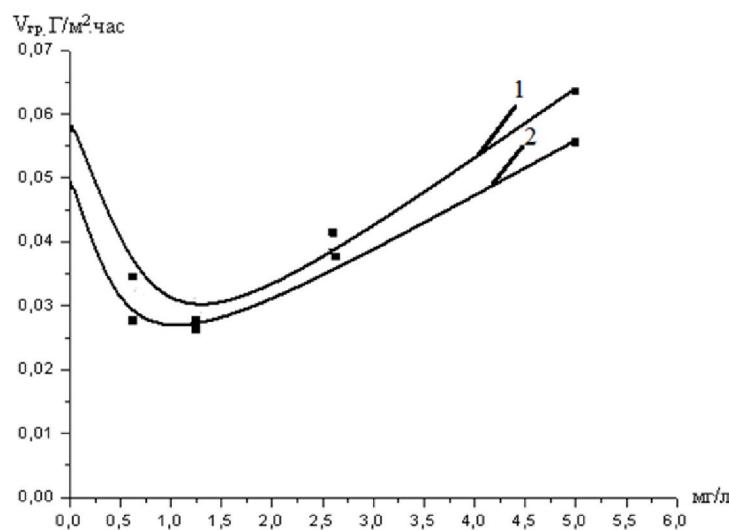


Рисунок 2 – Зависимости изменения скорости коррозии  
на латунном образце в модельных растворах (1) и (2) от концентрации НТФ

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод об ингибирующем влиянии ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  на К.Г.П. и скорость коррозии латунных образцов, несмотря на то, концентрация хлоридов в модельном растворе 2 на порядок больше, чем в модельном растворе 1, а содержание сульфатов в 5 раз больше по сравнению с модельным раствором 1. Можно было предположить, что высокая концентрация анионов, стимулирующих коррозию в модельном растворе 2 должна привести к увеличению скорости коррозии. Однако полученные экспериментальные данные свидетельствуют об обратном. Наблюдаемое явление, по-видимому, можно объяснить, тем что стимулирующее коррозию воздействие анионов на латунной подложке компенсируется образованием комплексонатов  $\text{CaHTF}$  и  $\text{MgHTF}$ .

Представляло интерес выяснить влияние комплексоната на коррозионные процессы латунных образцов в исследуемых модельных растворах 1 и 2 и сравнить полученные экспериментальные данные с влиянием  $\text{ZnHTF}$  на железных образцах. На рисунке 3 сопоставлены зависимости влияния комплексона  $\text{ZnHTF}$  на латунном образце в модельных растворах 1 и 2.

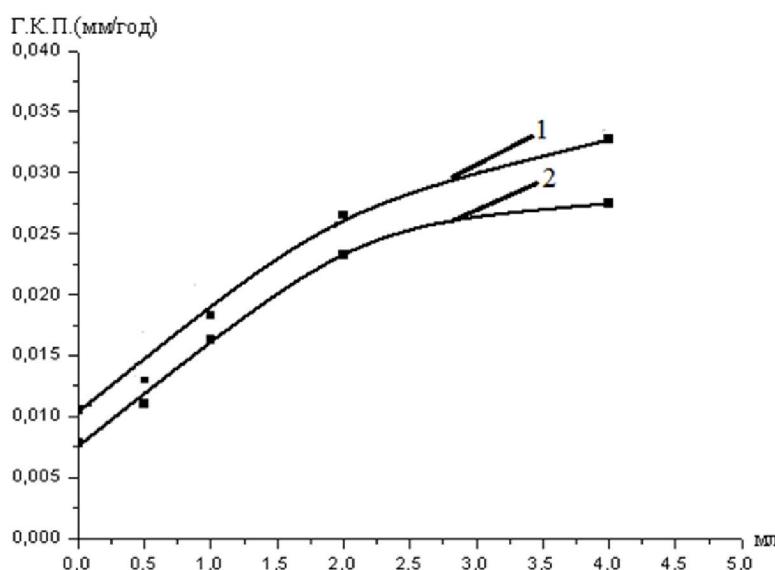


Рисунок 3 – Зависимости изменения Г.К.П. на латунном образце в модельных растворах (1) и (2) от концентрации  $\text{ZnHTF}$

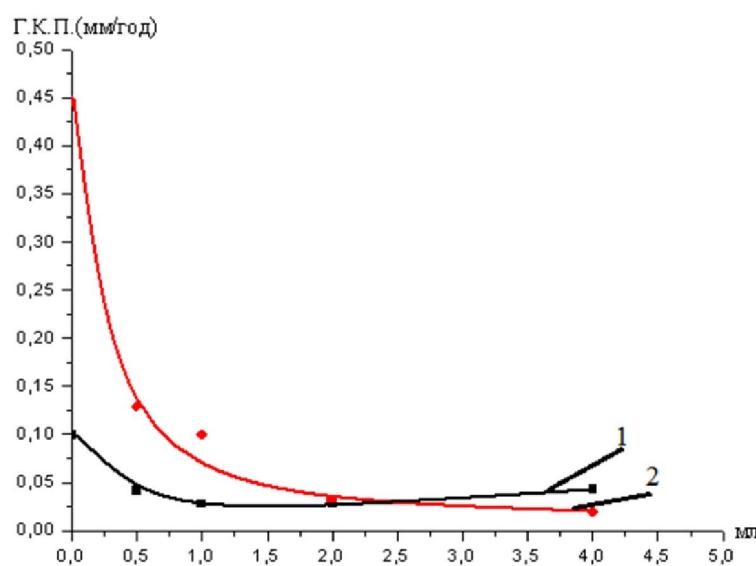


Рисунок 4 – Зависимости изменения Г.К.П. на железном образце в модельных растворах (1) и (2) от концентрации  $\text{ZnHTF}$

Согласно рисунку 3 Г.К.П на латунном образце растет с увеличением ZnHTФ практически во всем интервале концентраций.

Противоположный эффект наблюдается на железном образце с ростом концентрации ZnHTФ в модельных растворах 1 и 2 (рисунок 4). Согласно рисунку 4 на железном образце увеличение концентрации ZnHTФ в модельных растворах 1 и 2 приводит к резкому уменьшению Г.К.П. Наблюдаемый эффект имеет место во всем интервале исследованных концентраций ZnHTФ.

Таким образом, из полученных экспериментальных данных можно делать вывод, что на латунном образце комплексоны CaHTФ и MgHTФ, образующиеся в модельных растворах с высокой минерализацией способствуют уменьшению скорости коррозии. Использование ингибитора коррозии ZnHTФ в аналогичных условиях приводит к усилению коррозионных процессов на латунных образцах, тогда как на железных образцах этот ингибитор уменьшает скорость коррозии. Полученные закономерности могут быть использованы при разработке ингибиторных композиций для защиты теплоэнергетического оборудования, изготовленного их латуни и железа в высокоминерализованных водах.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кузнецов Ю.И. Роль комплексообразования в ингибировании // Защита металлов. 1990. - № 6.- С. 954-964.
- [2] Кузнецов Ю.И., Раскольников А.Ф. Роль природы лиганда в ингибировании коррозии металлов фосфонатами // Защита металлов 1992. - № 5.- С. 707-724.
- [3] Кузнецов Ю.И., Раскольников А.Ф. Ингибирование коррозии железа нитротриметилфосфонатными комплексами // Защита металлов 1992. - № 2.- С. 249-256.
- [4] Ковалчук А.П., Иванова Н.А. Состав для ингибирования солеотложений и коррозии. – Патент РФ № 2115631. - 1998.

#### REFERENCES

- [1] Kuznetsov Y.I. *Protection of Metals*, 1990, 6, 954-964 (in Russ.).
- [2] Kuznetsov Y.I., Raskolnikov A.F. *Protection of Metals*, 1992, 5, 707 -724 (in Russ.).
- [3] Kuznetsov Y.I., Raskolnikov A.F. Inhibition of iron corrosion by nitriltrimetilphosphonates complexes. *Protection of Metals*, 1992, 2, C. 249-256 (in Russ.).
- [4] Kovalchuk A.P., Ivanova N.A. The composition for inhibiting scaling and corrosion. *Patent of the Russian Federation*, № 2115631, 1998 (in Russ.).

### МЫРЫШ ЖӘНЕ СІЛТІЛІК ЖЕР МЕТАЛДАРЫ ФОСФОНАТТАРЫНЫҢ ЖОҒАРЫ МИНЕРАЛДАНГАН СУЛАРДАҒЫ ЖЕЗ ЖӘНЕ ТЕМІРДІҢ КОРРОЗИЯЛЫҚ ПРОЦЕСТЕРИНІҢ ЖҮРІУІНЕ ӘСЕРІ

**В. Н. Стациок, Л. А. Фогель, Ұ. Сұлтанбек**

«Д. В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

**Тірек сөздер:** коррозия, жез, темір, комплексонаттар, сілтілік жер металдары.

**Аннотация.** Жұмыс агрессивті беттік және артезиан суларының сілтілік жер металдары ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) және мырыш (II) фосфонаттарының катысындағы, жез және темір үлгілерінің коррозиялық процесстеріне әсерін анықтауға арналған. Коррозиялық сынақтар жүргізу үшін бір-біріне тәуелсіз электрохимиялық және гравиметриялық әдістерді қолданып отырған суларда жез үлгілеріндегі коррозиялық процесстердің жүруін баулататындығы анықталынды. Ұқсас жағдайда ZnHTФ коррозия ингибиторларын қолдану жез үлгілеріндегі коррозиялық процесстерді күшейтсе ал темір үлгілеріндегі коррозия жылдамдығының азауына альп келеді. Алынған эксперимент мәліметтері агрессивті жоғары минералданған сулардағы коррозия процесстерін болдырмайтын жылу энергетикалық жабдықтарда қолданылуы мүмкін. Алынған эксперимент мәліметтері негізінде беттік және артезиандық суларды пайдалану, ZnHTФ коррозия ингибиторының ұқсас жағдайдағы коррозиялық процесстердің жүруіне себеп болуына карамастан, жез үлгілеріндегі коррозиялық процесстерді тежейтіндігі жөнінде қорытынды жасалынды.

*Поступила 29.07.2015г.*