

Уважаемые коллеги!

Приглашаем Вас принять участие в II Конференции **«Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов»**, посвященной памяти выдающегося ученого в области электрохимии и защиты от коррозии металлов и сплавов члена-корреспондента РАН **Ю.М. Полукарова**. Ю.М. Полукаров на протяжении многих лет был членом редакционной коллегии журнала «Практика противокоррозионной защиты». Конференция пройдет 15-16 октября 2020 г. в Москве на базе Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН.



Ю.М. Полукаров

Основные направления работы конференции

1. Фундаментальные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов.
2. Прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов.
3. Защита металлов и обработка поверхности.
4. Современные электрохимические процессы и технологии.

Научная программа конференции будет включать пленарные, ключевые и устные доклады. По итогам конференции будет издан Сборник тезисов. Материалы конференции также будут размещены на сайте РИНЦ (www.elibrary.ru). Авторам докладов, по решению Программного комитета, будет предложена публикация расширенных материалов докладов в профильных журналах.

С более подробной информацией о Конференции Вы можете ознакомиться на официальном сайте www.polukarov.lsp.ru, где уже открыта регистрация участников.

Оргкомитет конференции



**ПРАКТИКА
ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

Том 25 № 2 2020 г.

ISSN 1998-5738 (Print)
ISSN 2658-6797 (Online)

Выходит 4 раза в год
Издается с 1996 года

Объединенный каталог «Пресса
России»

– индекс 87750, 88009

Каталог «НТИ»

– индекс 67120

Учредитель
ООО «КАРТЭК»

Издатель
ООО «КАРТЭК»

Зарегистрирован Комитетом
Российской Федерации по печати

Свидетельство № 015777
от 26.02.1997 г.

Адрес Издателя:
Москва, Ленинский проспект,
дом 31, стр. 5
Почтовый адрес:
119071 г. Москва, а/я 64
Тел. (495) 955-40-12, 952-56-48
E-mail: cartec-com@mail.ru
<http://www.corrosion-protection.ru>

© журнал «Практика
противокоррозионной защиты»

Редакционная коллегия

АКОЛЬЗИН Андрей Павлович (главный редактор),
доктор технических наук, профессор, Генеральный директор
ООО «КАРТЭК», г. Москва, Российская Федерация

ПОЛЯКОВ Николай Анатольевич (зам. главного
редактора), кандидат химических наук, директор АНО
«ЦНИИКС», заведующий лабораторией Института
физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина
РАН, г. Москва, Российская Федерация

АБРАШОВ Алексей Александрович, кандидат технических
наук, доцент Российского химико-технологического
университета имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская
Федерация

АНДРЕЕВ Николай Николаевич, доктор химических наук,
заведующий лабораторией Института физической химии
и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва,
Российская Федерация

АНУФРИЕВ Николай Геннадиевич, кандидат химических
наук, ведущий научный сотрудник Института физической
химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва,
Российская Федерация

ГРОЙСМАН Алик, кандидат химических наук, председатель
Ассоциации инженеров-химиков и химиков Израиля, г. Тель-
Авив, Израиль; профессор Израильского технологического
института Технион, г. Хайфа, Израиль

КАЛУЖИНА Светлана Анатольевна, доктор химических
наук, профессор Химического факультета Воронежского
государственного университета, г. Воронеж, Российская
Федерация

ЛЕКОРЕ Фабрис, магистр физики, директор департамента
Электрисите де Франс, г. Париж, Франция

МИНЕЕВА Надежда Яковлевна, доктор географических
наук, профессор Государственного университета по
землеустройству, г. Москва, Российская Федерация

РЕФОРМАТСКАЯ Ирина Игоревна, доктор химических наук,
профессор Академии Государственной противопожарной
службы МЧС России, г. Москва, Российская Федерация

ТИМОНИН Виктор Алексеевич, доктор химических
наук, профессор Российского химико-технологического
университета имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская
Федерация

ЩЕРБИНА Анна Анатольевна, доктор химических наук,
проректор по науке Российского химико-технологического
университета имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская
Федерация

ФАМ Зуи Нам, кандидат химических наук, Заместитель
Генерального директора по науке Российско-Вьетнамского
Тропического научно-исследовательского и технологического
центра (Тропический центр), г. Ханой, Вьетнам

Заведующая редакцией

АКОЛЬЗИНА Алла Викторовна, кандидат технических наук,
ООО «КАРТЭК»

Выпускающий редактор

НАРКЕВИЧ Екатерина Николаевна
Технический редактор
ГЛУХОВ Вячеслав Геннадьевич



**THEORY AND PRACTICE OF
CORROSION PROTECTION**

Volume 25 Issue 2 2020

ISSN 1998-5738 (Print)
ISSN 2658-6797 (Online)

4 issues per year
Published 1996 – present

“Press of Russia” United Catalogue
– indices 87750, 88009
“STI” Catalogue
– indices 67120

Founder
CARTEC LLC

Publisher
CARTEC LLC

Registered by Press Committee of the
Russian Federation

License No. 015777
issued 26.02.1997

Address of the Publisher:
Leninskii prospect 31, building 5
Moscow, Russian Federation
Postal address:
PO Box 64, Moscow, 119071 Russian
Federation
Tel.: +7(495) 955-40-12, 952-56-48
E-mail: cartec-com@mail.ru
<http://www.corrosion-protection.ru>

© “Theory and Practice of Corrosion
Protection”, journal

Editorial Board

Andrey P. AKOL’ZIN (editor-in-chief),
Doctor of Technical Sciences, Professor, CEO of CARTEC LLC,
Moscow, Russian Federation

Nikolay A. POLYAKOV (deputy editor-in-chief), Ph.D. in
Chemistry, Director of Independent Non-Profit Organization
“Central Research Institute for Corrosion and Certification”, Head
of Laboratory, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and
Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian
Federation

Alexey A. ABRASHOV, Ph.D. in Technical Sciences, assistant
professor, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of
Russia, Moscow, Russian Federation

Nikolay N. ANDREEV, Doctor of Chemistry, Head of Laboratory,
A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Nikolay G. ANUFRIEV, Ph.D. in Chemistry, leading researcher,
A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Alec GROYSMAN, Ph.D. in Physical Chemistry and Corrosion,
chairman of the Israel Association of Chemical Engineers and
Chemists, Tel Aviv, Israel; Technion (Israel Institute of Technology),
Haifa, Israel

Svetlana A. KALUZHINA, Doctor of Chemistry, Professor of
Chemical Faculty of Voronezh State University, Voronezh, Russian
Federation

Fabrice LECURET, Ph.D. in Physics, Directeur de Departement,
Electricité de France, Paris, France

Nadezhda Ya. MINEEVA, Doctor of Geography, Professor, State
University of Land Use Planning, Moscow, Russian Federation

Irina I. REFORMATSKAYA, Doctor of Chemistry, Professor,
Academy of the State Fire Service, EMERCOM of Russia, Moscow,
Russian Federation

Viktor A. TIMONIN, Doctor of Chemistry, Professor, Dmitry
Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow,
Russian Federation

Anna A. SHCHERBINA, Doctor of Chemistry, Vice Rector in
Science, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of
Russia, Moscow, Russian Federation

Duy Nam PHAM, Ph.D. in Chemistry, Deputy General Director for
science, Russian-Vietnamese Tropical Research and Technology
Centre, Hanoi, Vietnam

Managing Editor

Alla V. AKOL’ZINA, Ph.D. in Technical Sciences, CARTEC LLC

Copy Editor

Ekaterina N. NARKEVICH

Setting and Design

Vyacheslav G. GLUKHOV



В номере:

ТРУБОПРОВОДЫ – КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА

С.В. Сабанов, С.А. Никулин, Е.Л. Карнавский

Определение первоочередности вывода в ремонт оборудования
противокоррозионной защиты на участке газопровода в условиях
ограничения финансирования.....

7

**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ**

Л.И. Алиева, Л.М. Эфендиева, В.М. Аббасов, Г.Ю. Рустамли, С.Ф. Ахмедбекова

Комплексы N-производных синтетических окси- и нефтяных кислот в качестве
ингибиторов углекислотной коррозии стали.....

18

С.А. Демин, А.П. Петрова

Отверждение неорганического композиционного покрытия системы
алюминий-фосфаты.....

26

М.Б. Адыгезалова

Комбинированный ингибитор для нефтегазовой промышленности..... 34

**КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ –
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ**

Д.А. Маркелов, Н.Я. Минеева, А.П. Акользин, Б.И. Кочуров, М.А. Григорьева,
Е.А. Чукмасова

Модели и функционирующие «живые геофильтры» на основе
геоэкологического каркаса.....

45

**ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ И
НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКИ – КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА**

А.Г. Константинов, Н.А. Лукьяненко, И.И. Реформатская

Коррозионное состояние реакторов крекинга нефти как основной фактор
пожаровзрывобезопасности при их эксплуатации.....

52

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ – ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

С.А. Терюшева

Органические ингибиторы коррозии стали (аналитический обзор публика-
ций).....

60

ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

А.Б. Дровосеков

Сравнение коррозионно-защитных свойств химико-каталитических
покрытий Ni-P и Ni-W-P.....

66

СЕРТИФИКАЦИЯ..... 72



Contents:

PIPELINES – CORROSION AND PROTECTION

S.V. Sabanov, S.A. Nikulin, E.L. Karnavskiy

Determination of the priority of withdrawal to repair of equipment of anti-corrosive protection on the section of the gas pipeline in the conditions of restriction of financing.....	7
---	---

**MATERIALS AND EQUIPMENT
FOR CORROSION PROTECTION**

L.I. Aliyeva, L.M. Afandiyeva, V.M. Abbasov, G.Yu. Rustamly, S.F. Akhmedbekova

The complexes of synthetic and petroleum acids N-derivatives as steel acidic corrosion inhibitors.....	18
--	----

S.A. Demin, A.P. Petrova

Curing of inorganic composition coating of aluminum – phosphate system.....	26
---	----

M. B. Adygezalova

Research universal combined inhibitor for the oil and gas industry.....	34
---	----

**CORROSION AND PROTECTION AGAINST CORROSION –
ENVIRONMENTAL PROBLEMS**

D.A. Markelov, N.Ya. Mineeva, A.P. Akol'zin, B.I. Kochurov, M.A. Grigorieva,
E.A. Chukmasova

Models and functioning «alive geofilters» based on the geoecological framework.....	45
---	----

**EQUIPMENT FOR OIL AND GAS PRODUCTION
AND OIL AND GAS PROCESSING – CORROSION AND PROTECTION**

A.G. Konstantinov, N.A. Lukyanenko, I.I. Reformatskaya

Corrosion state of oil cracking reactors as the main factor of fire and explosion safety during their operation.....	52
--	----

**CORROSION AND PROTECTION AGAINST CORROSION – GENERAL
ISSUE**

S.A. Teryusheva

Organic corrosion inhibitors steel (analytical review of publications).....	60
---	----

APPLIED ELECTROCHEMISTRY

A.B. Drovosekov

Comparison of corrosion resistance properties of Ni-P and Ni-W-P coatings obtained by electroless deposition.....	66
---	----

<u>SERTIFICATION</u>	72
-----------------------------------	----

Подписка на 2020 год продолжается!

Уважаемые коллеги!

Мы были бы рады видеть Вас в числе подписчиков журнала «Практика противокоррозионной защиты». Подписаться на журнал можно во всех отделениях связи России и стран СНГ:

- ▶ объединенный каталог «Пресса России»
– индекс 87750, 88009;
- ▶ каталог «Издания органов научно-технической информации»
– индекс 67120

Стоимость годовой подписки – 3960 рублей, в том числе НДС (10%). Подписная цена включает стоимость доставки.

Вы также можете оформить подписку в редакции, для этого позвоните по телефону (495) 955-4012, 952-5648.

www.corrosion-protection.ru

Уважаемые коллеги!

Идя навстречу Вашим многочисленным пожеланиям, мы открываем бесплатный доступ к архивным выпускам нашего журнала.

Электронные версии публикаций доступны на официальном сайте журнала.

Ваша редколлегия





**ТРУБОПРОВОДЫ – КОРРОЗИЯ
И ЗАЩИТА**

**PIPELINES – CORROSION
AND PROTECTION**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.96.2-1.

**Определение первоочередности вывода в ремонт оборудования
противокоррозионной защиты на участке газопровода
в условиях ограничения финансирования**

С.В. Сабанов, С.А. Никулин ✉, Е.Л. Карнавский ✉

АО «Гипрогазцентр»,
РФ, 603950, г. Нижний Новгород, ул. Алексеевская, д. 26

e-mail: s.nikulin@ggc.nnov.ru,
e-mail: ekarnavsky@ggc.nnov.ru

Аннотация. Исходя из опыта эксплуатирующих организаций и ранее проведенных исследований, установлено, что более рациональным критерием вывода в ремонт изоляционного покрытия на участке газопровода является запас по току от номинального значения, а критерием вывода в ремонт анодного заземления – запас по напряжению от номинального значения. Выявлено, что, располагая данными по изменению выходных параметров станции катодной защиты и защитного потенциала в контрольной точке за определенный период, можно спрогнозировать изменение коэффициента влияния станции на данную точку на определенный период, а следовательно, спрогнозировать изменение режимов работы данной станции и технического состояния системы противокоррозионной защиты при заданном требуемом диапазоне поддержания уровня защитного потенциала. На основании вышеприведенных умозаключений разработаны алгоритмы оценки остаточного ресурса системы противокоррозионной защиты на участке газопровода и принятия управленческих решений по его продлению на основании полученных значений в условиях ограничения финансирования. Также разработан алгоритм по определению остаточного ресурса системы противокоррозионной защиты при максимально эффективном перераспределении параметров между станциями катодной защиты и алгоритм, позволяющий определить первоочередность вывода в ремонт элементов системы.

Ключевые слова: магистральный газопровод, оборудование противокоррозионной защиты, первоочередность вывода в ремонт.

Для цитирования: Сабанов С.В., Никулин С.А., Карнавский Е.Л. Определение первоочередности вывода в ремонт оборудования противокоррозионной защиты на участке газопровода в условиях ограничения финансирования // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 2. – С. 7-17. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.96.2-1.

Статья получена: 27.08.2019, опубликована 01.06.2020.

**Determination of the priority of withdrawal to repair of equipment
of anti-corrosive protection on the section of the gas pipeline
in the conditions of restriction of financing**

S.V. Sabanov, S.A. Nikulin ✉, E.L. Karnavskiy ✉

JSC «Giprogascentr»,
26, Alekseevskaya st., Nizhniy Novgorod, 603950, Russian Federation

e-mail: s.nikulin@ggc.nnov.ru,
e-mail: ekarnavsky@ggc.nnov.ru

Abstract. Based on the experience of the operating organizations and results of previous studies, it is determined, that the more rational criterion for the withdrawal in the repair of insulation coating on the section of the pipeline is the reserve of the current from the nominal value, and the criterion of withdrawal in the repair of anode grounding is a reserve of voltage from the nominal value. It has been revealed that with data on changes in the output parameters of the cathode protection station and protection potential at the control point for a certain period, it is possible to predict the change in the factor of influence of the station at this point for a certain period and, therefore, to predict changes in the modes of operation of this station and the technical condition of the anti-corrosion protection system at the specified required range of maintenance level of protective potential. Based on the above conclusions, algorithms have been developed to assess the residual resource of the anti-corrosion protection system on the gas pipeline site and management decisions on its extension based on the received values in the conditions funding restrictions. Also, an algorithm has been developed to determine the residual resource of the anti-corrosion protection system with the most effective redistribution of parameters between the cathode protection stations and an algorithm that allows to determine

the priority of output in the repair of the system elements.

Keywords: the main gas pipeline, anti-corrosion protection equipment, priority of withdrawal to repair.

For citation: Sabanov, S. V., Nikulin, S. A., & Karnavskiy, E. L. (2020). Determination of the priority of withdrawal to repair of equipment of anti-corrosive protection on the section of the gas pipeline in the conditions of restriction of financing. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(2), 7-17. doi:10.31615/j.corros.prot.2020.96.2-1.

Received: August 27, 2019. Published: June 01, 2020.

Введение

В процессе работы установок катодной защиты (УКЗ) защитный ток, стекающий с анодных заземлений, приводит к их растворению и увеличению сопротивления растеканию тока анодных заземлений, что со временем приводит к невозможности обеспечения защитных потенциалов на газопроводе в рамках допустимого диапазона и, следовательно, влечет за собой увеличение скорости коррозионных процессов и уменьшение надежности газотранспортной системы в целом.

Определение остаточного ресурса и сроков проведения капитального ремонта данного элемента является необходимой задачей. Выбор анодных заземлений, которые необходимо отремонтировать, является комплексной задачей, при решении которой также необходимо учитывать количество выделенных на ремонт средств.

Актуальность данной работы заключается в разработке методики вывода в ремонт оборудования противокоррозионной защиты на участке газопровода, учитывающей состояние этого оборудования и возможности эксплуатирующей организации на проведение капитального ремонта (количество выделенных на ремонт средств).

Ранее в работе [1] проводились исследования, по результатам которых были сделаны выводы, что наиболее рациональным вариантом является использование критериев вывода в ремонт изоляционного покрытия и анодных заземлений по запасу защитного тока и напряжения станции катодной защиты (СКЗ), а величины сопротивлений изоляционного покрытия и сопротивления растеканию тока анодных заземлений являются вторичными.

Также в работе [2] было указано, что коэффициент влияния СКЗ на каждую контрольную точку определяется по изменению защитного потенциала в конкретной точке от изменения силы тока выбранной СКЗ (примерный вид зависимости приведен на рис. 1) (1):

$$A_{ij} = \frac{\Delta\varphi_i}{\Delta I_j}, \quad (1)$$

где $\Delta\varphi_i$ – изменение защитного потенциала в i -й контрольной точке, В;

ΔI_j – изменение силы тока j -станции защиты, влияющей на защитный потенциал в i -й контрольной точке, А, $j = 1; 2; \dots; n$;

j – номер станции защиты;

i – номер контрольной точки, подверженной влиянию j -й станции защиты.

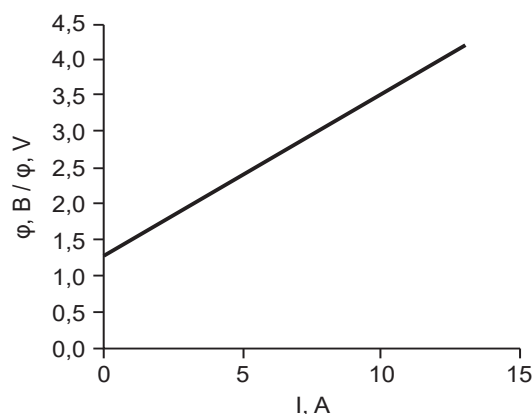


Рис. 1. Примерный вид зависимости влияния выходной силы тока СКЗ на защитный потенциал в контрольной точке

Fig. 1. Approximate type of dependence the effect of the output force of the CPS current on the protection potential at the control point

Тогда, имея данные по изменению выходных параметров СКЗ и защитного потенциала в точке за определенный период, можно спрогнозировать изменение коэффициента на определенный период, а следовательно, и изменение режимов работы СКЗ и технического состояния системы противокоррозионной защиты (ПКЗ) при заданном требуемом диапазоне поддержания уровня защитного потенциала.

На величину защитного потенциала влияют многие параметры цепи (сопротивления), при этом одним из главных параметров является электрическое сопротивление грунта, изменяющееся сезонно. Для нивелирования

погрешности определения коэффициента влияния, связанной с сезонными изменениями грунта, измерения выходных параметров СКЗ и защитного потенциала необходимо производить в течение всего года с как можно меньшей дискретностью. Отличным решением для данной проблемы является применение систем коррозионного мониторинга, позволяющих получать необходимые параметры с заданной оператором частотой [2-4].

Исходя из этого, был разработан алгоритм, позволяющий на основании полученных данных определить величину остаточного ресурса системы противокоррозионной защиты на участке [1].

Рассмотрим данный алгоритм на примере конкретного участка. Для определения величины ресурса необходимо следующее.

1. Построить тренды изменения выходных параметров СКЗ и суммарного потенциала труба-земля за анализируемый период (рис. 2-4).

2. Построить график изменения коэффициента влияния СКЗ на защитный потенциал в точке контроля за прошедший период (рис. 5) и спрогнозировать изменение данного параметра (рис. 6).

3. Построить график изменения нагрузки СКЗ (R_i) во времени за расчетный период на основании статистических данных (рис. 7).

4. Определить необходимую величину смещения потенциала с учетом сторонней разности потенциалов в точке:

$$\Delta\varphi = |\varphi_{\text{зад}}| - |\varphi_{\text{стор}}| = |-2| - |-1,1| = 0,9 \text{ В},$$

где $\varphi_{\text{зад}}$ – защитный потенциал, который необходимо поддерживать, В;

$\varphi_{\text{стор}}$ – защитный потенциал, представляющий собой сумму естественного потенциала трубопровода и потенциала, наложенного другими источниками, В.

5. Определить прогнозные значения силы тока ($I_{(t)} = \Delta\varphi_i / A_{ij}$) и напряжения ($U_{(t)} = I_{(t)} \cdot R_{(t)}$) СКЗ во времени (2, 3) (рис. 8, 9):

$$I_{(t)} = \Delta\varphi_i / A_{ij}, \quad (2)$$

$$U_{(t)} = I_{(t)} \cdot R_{(t)}, \quad (3)$$

где $\Delta\varphi_i$ – необходимая величина смещения потенциала, В;

$R_{(t)}$ – нагрузка СКЗ, Ом.

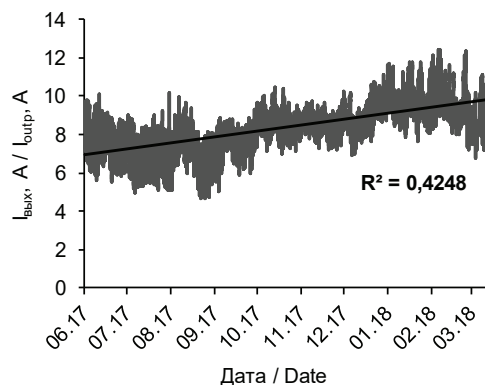


Рис. 2. График изменения силы тока СКЗ в анализируемый период

Fig. 2. Graph of the change in the current strength of the CPS in the analyzed period

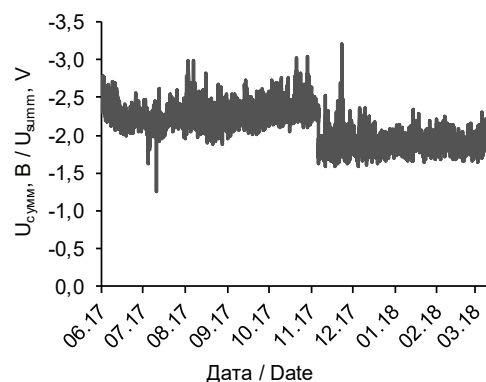


Рис. 3. График изменения напряжения СКЗ в анализируемый период

Fig. 3. Graph of the change in the voltage of the CPS during the analyzed period

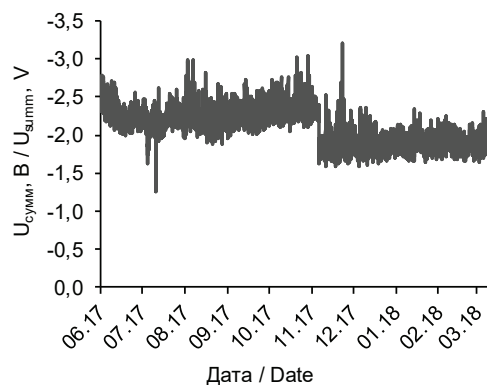


Рис. 4. График изменения защитного потенциала в точке дренажа в анализируемый период

Fig. 4. Graph of change in protective potential at the point of drainage during the analyzed period

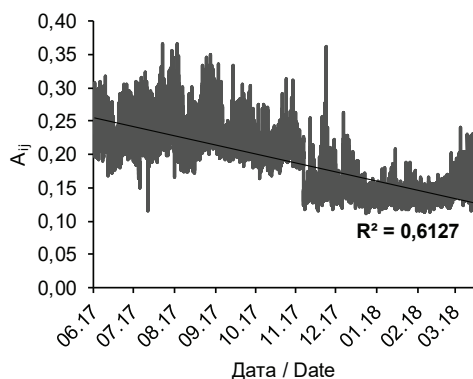


Рис. 5. График изменения коэффициента влияния СКЗ на защитный потенциал в точке дренажа в анализируемый период
Fig. 5. Graph of change in the CPS influence coefficient on protection potential in the drainage point in the period being analyzed

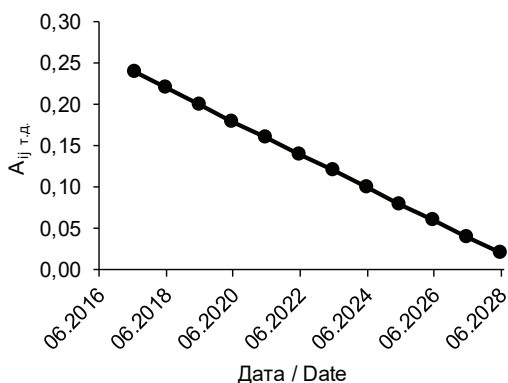


Рис. 6. Прогноз изменения коэффициента влияния СКЗ на защитный потенциал в точке дренажа

Fig. 6. Forecast of changes in the CPS influence coefficient on protection potential in the drainage point

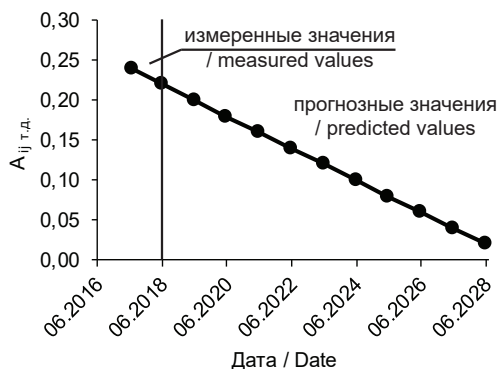


Рис. 7. График изменения нагрузки СКЗ
Fig. 7. Graph of changes in the load of the CPS

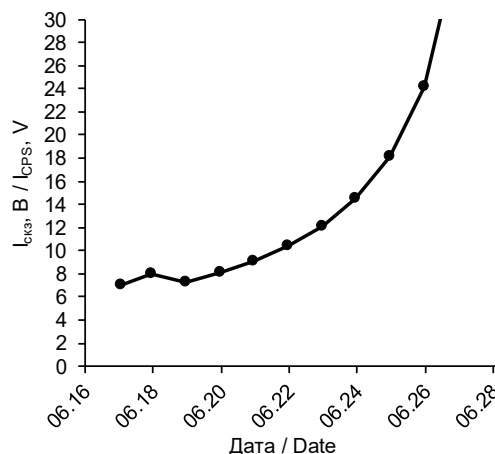


Рис. 8. График изменения значений силы тока СКЗ

Fig. 8. Graph of changes in the current strength of the CPS

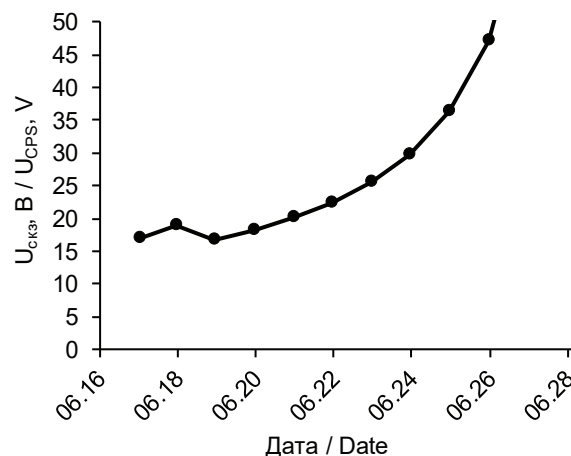


Рис. 9. График изменения значений напряжения СКЗ

Fig. 9. Graph of changes in the voltage values of the CPS

6. Определить срок достижения предельных параметров по току и напряжению.

Основываясь на опыте эксплуатирующих организаций, за критерии вывода в ремонт были приняты: для изоляционного покрытия – достижение 70% от номинального значения силы тока СКЗ, для АЗ, соответственно, 70% от номинального напряжения.

Так, для рассматриваемой СКЗ мощностью $P = 1$ кВт ($U_{ном} = 48$ В, $I_{ном} = 24$ А), ограничительными параметрами будут являться сила тока $I = 0,7 \cdot I_{ном} = 16,8$ А и напряжение $U = 0,7 \cdot U_{ном} = 33,6$ В (рис. 10, 11).

Выполнение прогноза осуществлялось

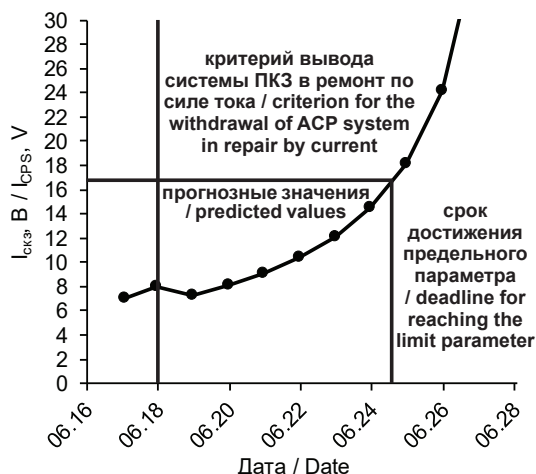


Рис. 10. Определение срока достижения СКЗ предельного значения силы тока

Fig. 10. Determining the timing of the achievement of the CPS limit values of current strength

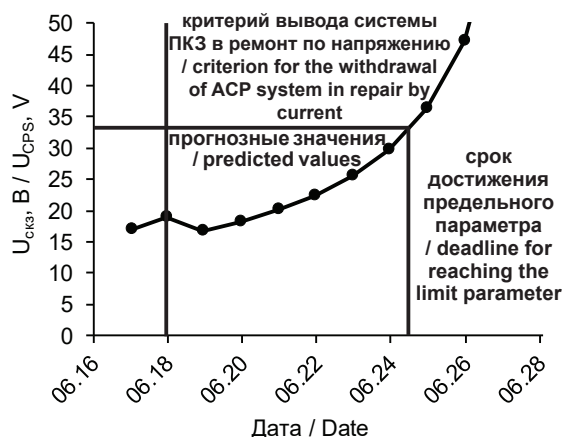


Рис. 11. Определение срока достижения СКЗ предельного значения напряжения

Fig. 11. Determining the timing of the achievement of the CPS limit values of the voltage

на период 7-ми лет [6, 7].

Как можем видеть, для данного участка предельный срок эксплуатации составляет 7 лет.

Также был разработан алгоритм принятия управленческих решений по продлению остаточного ресурса системы ПКЗ в условиях ограничения финансирования по рассчитанному ранее значению остаточного ресурса (рис. 12).

Согласно разработанному алгоритму, ресурс анодного заземления будет достигнут

не из-за разрушения анода (роста сопротивления растекания), а из-за падения коэффициента влияния СКЗ на точку дренажа (ухудшение изоляции). В связи с этим, ресурс участка может быть увеличен только за счет ремонта изоляции.

Также, в соответствии с СТО 9.2.003-2009, был разработан алгоритм расчета количества анодных заземлений, которое необходимо установить для продления ресурса участка на определенную величину [5].

Ранее рассматривалось определение остаточного ресурса для отдельных участков каждой СКЗ. В основном же все СКЗ находятся в общей системе и оказывают друг на друга влияние.

Алгоритм анализа и точность определения остаточного ресурса любой системы ПКЗ, состоящей из нескольких СКЗ, зависит от представленного объема исходных данных по системе за анализируемый период и может быть представлен в виде блок-схемы (рис. 13).

При наличии определенного минимума исходных данных, мы можем выполнить расчет ресурса каждого из участков, а также ресурса всей системы ПКЗ по ранее приведенному алгоритму при заданных режимах работы станций.

При наличии же всех необходимых исходных данных (*), мы можем определить остаточный ресурс системы ПКЗ при максимально эффективном перераспределении параметров между СКЗ.

Был разработан алгоритм определения данного ресурса. Он базируется на двух основных допущениях.

1. Максимальная просадка потенциала между двумя соседними СКЗ происходит в точке стыка зон защиты (рис. 14).

2. Каждая СКЗ влияет только на соседние с ней станции и не оказывает никакого влияния на остальные (т.е. СКЗ № 2 оказывает влияние на СКЗ № 1 и СКЗ № 3, но не влияет на СКЗ № 4 и т.д. – см. рис. 15). В большинстве случаев данное условие соблюдается и на реальных трубопроводах.

Данный алгоритм (рис. 16) основан на определении оптимальных значений выходных параметров в каждом прогнозируемом году, не превышающих заданные критерии вывода в ремонт и обеспечивающих необходимую за-

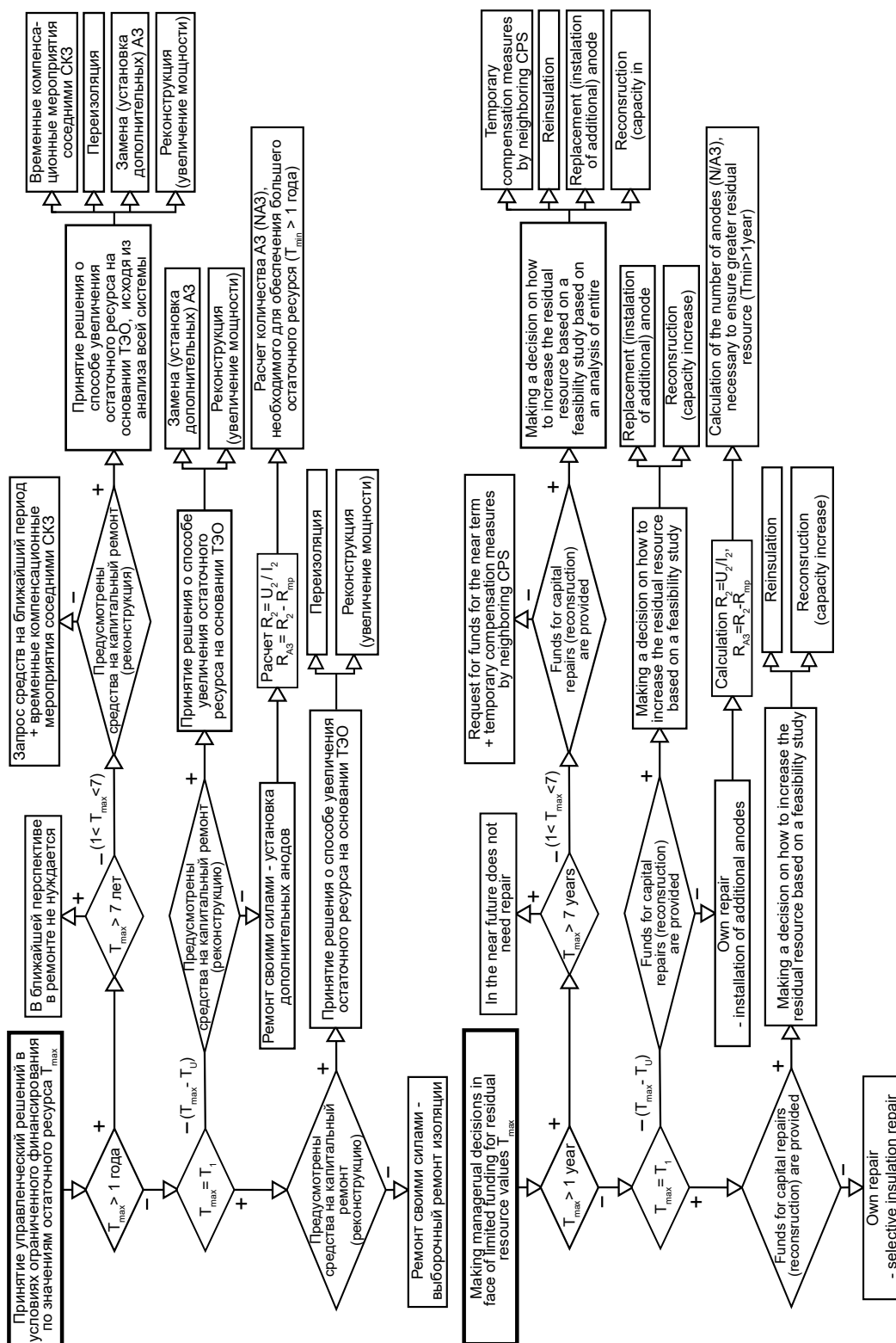


Рис. 12. Алгоритм принятия управленческих решений по выводу в ремонт системы ПКЗ на участке в условиях ограничения финансирования

Fig. 12. Management decision-making algorithm for the decommissioning of the ACP system on the site in the face of funding restrictions

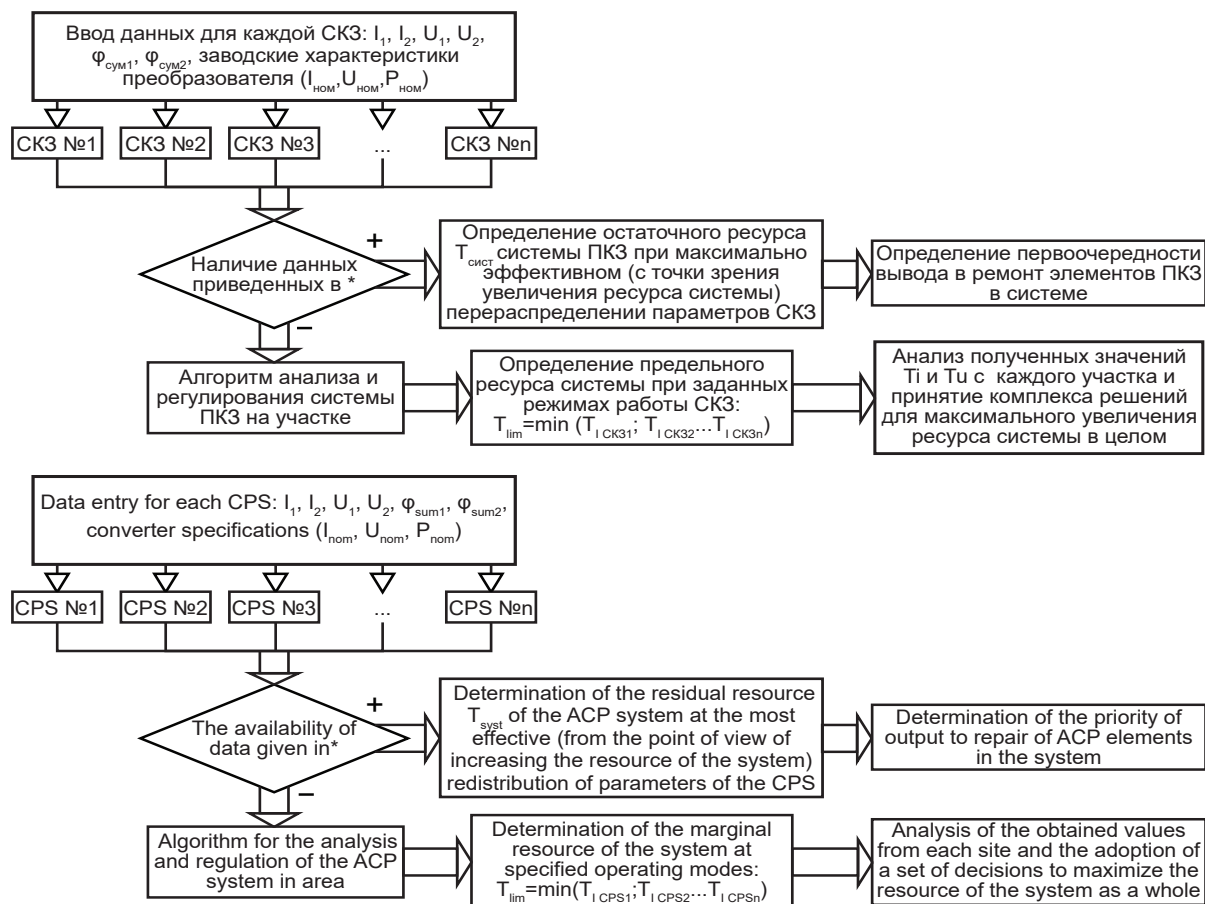


Рис. 13. Выбор алгоритма анализа и регулирования системы ПКЗ на участке газопровода в зависимости от объема исходных данных

Fig. 13. Choosing an algorithm to analyze and regulate the ACP system on the pipeline site, depending on the volume of basic data

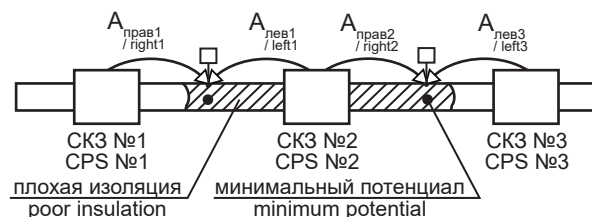


Рис. 14. Схематическое изображение положения точки минимального потенциала между соседними СКЗ

Fig. 14. Schematic image of the position of the minimum potential point between neighboring CPS

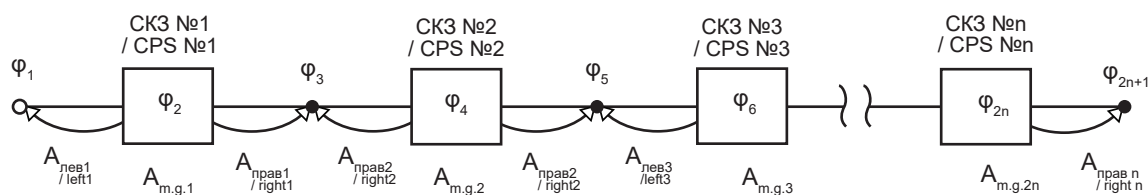


Рис. 15. Схематическое изображение контролируемых параметров для смоделированной системы

Fig. 15. Schematic image of controlled parameters for a simulated system

щищенность во всех контролируемых точках.

Для наглядной реализации данного алгоритма была смоделирована система, состоящая из 6 участков, каждый из которых защищается своей станцией катодной защиты.

В связи с большим количеством уравнений в системе и сложностью выполнения операций подбора значений силы тока каждой СКЗ для приведенных выше условий, выполнение данного алгоритма было реализовано в программном комплексе Microsoft Excel.

После проведения ряда операций было получено, что ресурс смоделированной системы при заданных критериях равен $T_{\text{сист}} = 4$ года.

Как мы можем видеть, на 4-й год в одной из контрольных точек возникает недозащита – защитный потенциал меньше минимально допустимого по ГОСТ Р 51164-98 (рис. 17).

С помощью анализа выходных параметров СКЗ, находящихся рядом с этой точкой, мы можем определить причину вывода системы в ремонт (в данном случае достигнут критерий по напряжению – 70%, а следовательно, в ремонте нуждается АЗ).

Исходя из этого, следует, что при достаточном объеме исходных данных (приведенных выше), не только появляется возможность локализовать участок выхода системы из строя, но и определить причину достижения системой своего остаточного ресурса.

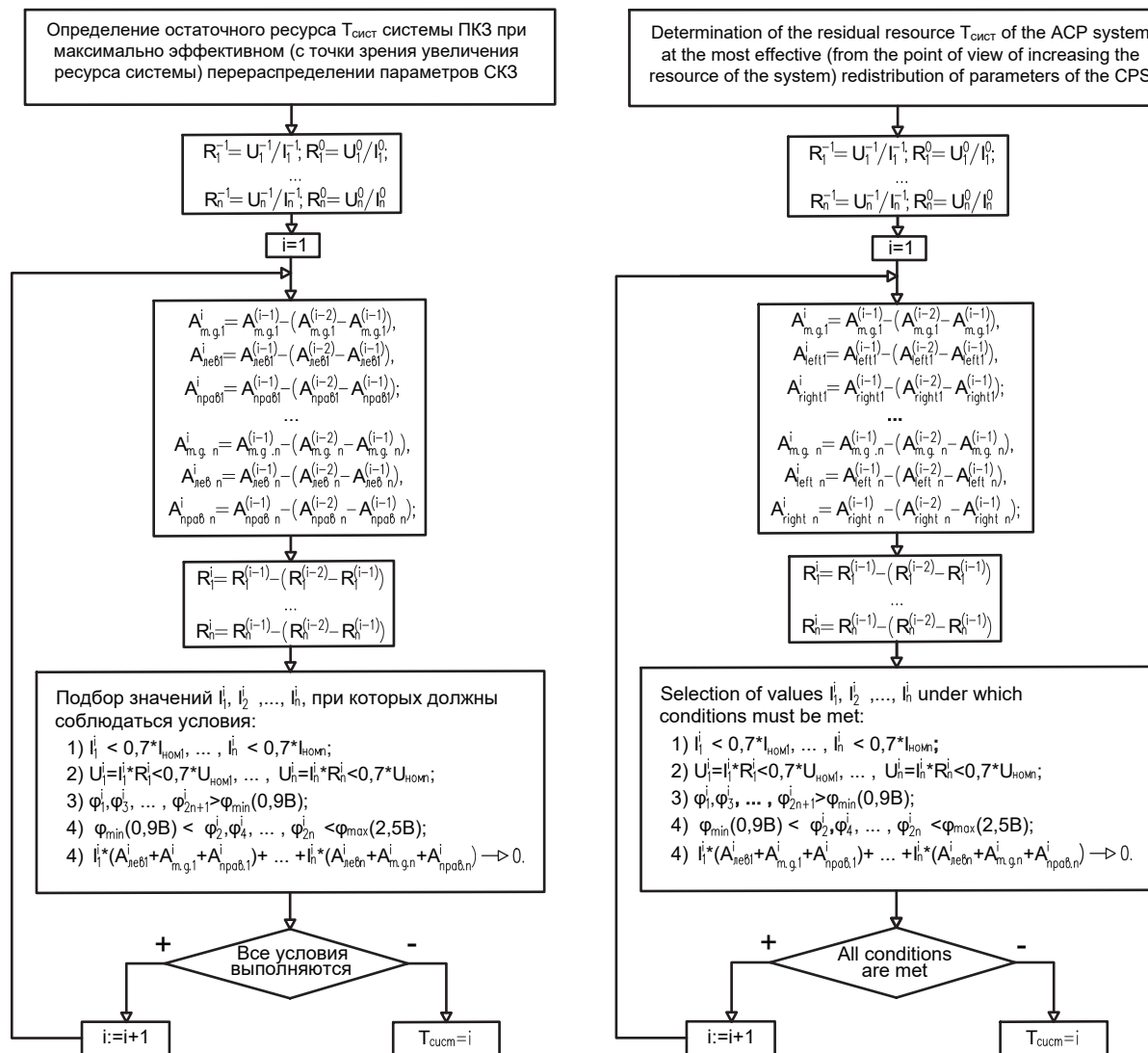


Рис. 16. Алгоритм определения остаточного ресурса системы ПКЗ при максимально эффективном распределении параметров СКЗ

Fig. 16. Algorithm for determining the residual resource of the ACP system with the most efficient distribution of CPS parameters



АВ15																	
S	T	U	V	W	X	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE	AF	AG	AH	AI	AJ
					Ином	Уном											
					24	48											
о 2-Б																	
Ай 2		Иска		% от Ином	Ай 12	Ай 32	Фсум т.д.	Иска	% от Уном	Равых	Ай 2-Б		ФВ	Ай 3-Б		Ай 3	Иска
		0,0560	4,5	18,8	0,0110	0,0100	0,915	12,000	25,00	2,666667	0,035		0,926	0,043		0,0820	5,1
		0,0482	6	22,9	0,0088	0,0082	0,920	17,000	35,4	3,090909	0,032		0,926	0,038		0,0738	5,4
0,157	0,0414	6,43	26,8	0,0070	0,0067	0,900	0,3	22,59763	47,1	3,515152	0,028	0,18	0,900	0,033	0,17	0,0664	5,4
0,151	0,0356	7,17	29,9	0,0056	0,0055	0,900	0,3	28,25004	58,9	3,939394	0,026	0,18	1,000	0,029	0,27	0,0598	9,11
0,139	0,0306	7,70	32,1	0,0045	0,0045	0,900	0,2	33,6	70,0	4,363636	0,023	0,18	1,102	0,026	0,37	0,0538	14,53
0,109	0,0263	7,02	29,2	0,0036	0,0037	0,840	0,2	33,6	70,0	4,787879	0,021	0,15	1,013	0,023	0,32	0,0484	14,01



P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE	AF	
								Ином	Уном								
								24	48								
-Б	Плечо 2-Б							СКЗ №2 (точка дренажа)							Плечо 2-Б		
	Ф.В	Ай 2Б		Ай 2	Иска	% от Ином	Ай 12	Ай 32	Ф.В	% от Уном	Иска	% от Уном	Равых	Ай 2Б		Ф.В	
	0,948	0,033			0,0560	4,5	18,8	0,0110	0,915		12,000	25,000	2,66667	0,035		0,926	
	0,980	0,028			0,0482	6	22,9	0,0088	0,082	0,920	17,000	35,417	3,090909	0,032		0,926	
0,247	0,954	0,024	0,157	0,0414	6,43	26,8	0,0070	0,0067	0,900	0,3	22,59763	47,078	3,515152	0,028	0,18	0,900	
0,244	0,945	0,021	0,151	0,0356	7,17	29,9	0,0056	0,0055	0,900	0,3	28,25004	58,854	3,939394	0,026	0,18	1,000	
0,297	0,986	0,018	0,139	0,0306	7,70	32,1	0,0045	0,0045	0,900	0,2	33,6	70,000	4,363636	0,023	0,18	1,102	
0,239	0,944	0,016	0,155	0,0263	9,98	41,6	0,0036	0,0037	0,900	0,3	19,96883	41,602	2	0,021	0,21	1,074	



																		Ином		Уном	
																		24		48	
СКЗ №3 (точка дренажа)																					
Иска		% от Ином	Ай 23	Ай 43	Фсум т.д.	Иска	% от Уном	Равых	Ай 3Г	Ай 4Г	Ай 4	Иска	% от Ином	Ай 34	Ай 54	Фсум т.д.					
5,1	21,1	0,0100	0,0118	1,106	10,00	20,83	1,9704991	0,033	0,909	0,024	0,04950	8,00	33,33	0,0118	0,0105	1,04					
5,4	22,3	0,0082	0,0097	1,096	11,00	22,52	2,0559806	0,028	0,919	0,020	0,04650	11,00	45,83	0,0097	0,0086	1,15					
5,04	21,0	0,0067	0,0079	1,038	10,335	20,787835	22,47	2,1414621	0,024	0,906	0,017	0,23	0,0435	13,90	57,94	0,0079	0,0071	1,20			
9,11	38,0	0,0055	0,0065	1,213	0,545	20,292377	42,28	2,2269435	0,020	0,890	0,014	0,17	0,0405	12,05	50,20	0,0065	0,0058	1,11			
14,53	60,5	0,0045	0,0053	1,439	0,782	33,600001	70,00	2,312425	0,017	0,25	0,955	0,011	0,15	0,0375	13,58	56,59	0,0053	0,0047	1,15		
14,01	58,4	0,0037	0,0044	1,332	0,678	33,59896	70,00	2,3979065	0,015	0,21	0,900	0,009	0,14	0,0345	15,32	63,84	0,0044	0,0039	1,15		
13,53	56,4	0,0030	0,0036	1,239	0,590	33,6	70,00	2,4833879	0,012	0,17	0,850	0,008	0,13	0,0315	16,80	70,00	0,0036	0,0032	1,14		

Рис. 17. Фрагмент листа Microsoft Excel № 1

Fig. 17. Fragment of Microsoft Excel sheet № 1

P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE	AF
								Ином	Уном							
								24		48						
-Б																
Плечо 2-Б																
СКЗ №2 (точка дренажа)																
Ф.В		Ай 2Б			Ай 2	Иска	% от Ином	Ай 12	Ай 32	Фсум т.д.	Иска	% от Уном	Равых	Ай 2Б		Ф.В
0,948		0,033			0,0560	4,5	18,8	0,0110	0,915	12,000	25,000	2,66667	0,035	0,926		0,033
0,980		0,028			0,0482	6	22,9	0,0088	0,920	17,000	35,417	3,090909	0,032	0,926		0,035
0,247		0,954	0,024	0,157	0,0414	6,43	26,8	0,0070	0,900	0,3	22,59763	47,078	3,515152	0,028	0,18	0,900
0,244		0,945	0,021	0,151	0,0356	7,17	29,9	0,0056	0,905	0,3	28,25004	58,854	3,939394	0,026	0,18	1,000
0,297		0,986	0,018	0,139	0,0306	7,70	32,1	0,0045	0,900	0,2	33,6	70,000	4,363636	0,023	0,18	1,102
0,365		1,024	0,016	0,109	0,0263	7,02	29,2	0,0036	0,840	0,2	33,6	70,000	4,787879	0,021	0,15	1,013

Результаты поиска решения

В ходе поиска не удалось найти допустимого решения.

☐ Сохранить найденное решение

☐ Возвратить исходные значения

☐ Вернуться в диалоговое окно параметров

☐ Очистить со

В ходе поиска не удалось найти допустимого решения.

В ходе поиска решения не удалось найти точку, для которой выполняются все ограничения.



Q	K	S	I	U	V	W	X	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE	AF	
							Ином	Уном								
							24	48								
Плечо 2-Б				СКЗ №2 (точка дренажа)										Плечо 2-В		
ФБ	Ай 2Б			Ай 2	Иска	% от Ином	Ай 12	Ай 32	Фсум т.д.	Иска	% от Уном	Рыбки	Ай 2В		ФВ	
	0,948	0,033		0,0560	4,5	18,8	0,0110	0,0100	0,915	12,000	25,000	2,666667	0,035		0,926	
	0,980	0,028		0,0482	6	22,9	0,0088	0,0082	0,920	17,000	35,417	3,090909	0,032		0,926	
47	0,954	0,024		0,0414	6,43	26,8	0,0070	0,0067	0,900	0,3	22,59763	47,078	3,515152	0,028	0,18	
44	0,945	0,021		0,0356	7,17	29,9	0,0056	0,0055	0,900	0,3	28,25004	58,854	3,939394	0,026	0,18	
97	0,986	0,018	0,139	0,0306	7,70	32,1	0,0045	0,0045	0,900	0,2	33,6	70,000	4,363636	0,023	0,18	
65	1,024	0,016	0,109	0,0263	7,02	29,2	0,0036	0,0037	0,840	0,2	33,6	70,000	4,787879	0,021	0,15	

Рис. 18. Фрагмент листа Microsoft Excel № 2

Fig. 18. Fragment of Microsoft Excel sheet № 2

Получается, что если есть возможность определения данной причины, то, смоделировав ремонт данной неисправности системы, можно определить последующую причину выхода системы из строя. Это позволит оценить, насколько ремонт того или иного звена системы продлит её ресурс, а также определить, какие элементы системы в первую очередь нуждаются в ремонте.

Ранее было получено, что ресурс системы равен четырем годам, и необеспеченность необходимым защитным потенциалом в точке контроля в расчетный год обусловлена разрушением анодного заземления на участке СКЗ № 2.

Смоделируем проведение ремонта данного анодного заземления, рассчитав количество дополнительных АЗ, которые нужно установить в УКЗ № 2, после чего повторно рассчитаем ресурс системы (рис. 18).

Получаем, что система достигнет своего ресурса в следующем году и в другой точке уже по причине ухудшения изоляционного покрытия.

Таким образом производим моделирование ремонта элементов системы до тех пор, пока не определим все неисправности системы в прогнозируемый период, принятый равным 7 годам.

Было получено, что для данной системы в течение ближайших 7 лет необходимо произвести ремонт АЗ у одной из УКЗ и произвести переизоляцию двух участков трубопровода.

Аналогичный анализ, проведенный для реального объекта, позволит произвести обоснование количества средств, которые необходимо выделить для поддержания работоспособности системы (т.е. средств на проведение капитального ремонта) на долгосрочный период (7 лет).

Выводы

1. Разработаны основные алгоритмы оценки остаточного ресурса системы ПКЗ и принятия управленческих решений на основании данных значений.

2. Разработан алгоритм по определению остаточного ресурса системы ПКЗ при максимально эффективном перераспределении параметров между СКЗ.

3. Разработан алгоритм, позволяющий

определить первоочередность вывода в ремонт элементов системы ПКЗ при максимально эффективном перераспределении параметров между СКЗ.

Литература

1. Карнавский Е.Л., Никулин С.А. Определение остаточного ресурса оборудования материалов системы ПКЗ // Газовая промышленность. – 2016. – № 737. – С. 14-17.

2. Никулин С.А. Повышение эффективности предотвращения коррозии нефтегазопроводов на основе оптимального регулирования режимов работы станций катодной защиты, автореф. дис. канд. техн. наук / С.А. Никулин. – Ухта: УГТУ, 2015. – 22 с.

3. Никулин С.А. Обеспечение защищенности объекта магистрального транспорта газа за счет проведения компенсационных мероприятий / С.А. Никулин, Е.Л. Карнавский // Газовая промышленность. Спецвыпуск. – 2016. – № 737. – С. 14-18.

4. Никулин С.А. Структурно-параметрическая идентификация системы «труба–земля» в задаче электрохимической защиты магистральных газопроводов / С.А. Никулин, Е.Л. Карнавский, В.Р. Милов, Р.Л. Шиберт // Нейрокомпьютеры. – 2014. – № 11. – С. 79-85.

5. СТО Газпром 9.2-003-2009. Защита от коррозии. Проектирование электрохимической защиты подземных сооружений – М.: ОАО «Газпром» - ООО «ВНИИГАЗ», 2009. – 23 с.

6. ГОСТ 9.602-2016. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Сооружения подземные. Общие требования к защите от коррозии. – М.: ПАО «Газпром» - ООО «ВНИИГАЗ», 2017. – 59 с.

7. ГОСТ Р 51164-98. Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии; Введ. 01.07.99. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1998. – 45 с.

References

1. Karnavskiy, E. L., Nikulin, S. A. (2016). Definition of the residual resource of the materials of the ACP system. *Gas industry*, 737, 14-17.

2. Nikulin, S. A. (2015). *Improving the efficiency of preventing corrosion of oil and gas pipelines on the basis of optimal regulation of the modes of operation of cathode protection stations*. Extended abstract of PhD dissertation.

Ukhta.

3. Nikulin, S. A. (2016). Securing the gas mainline transport facility through compensatory measures. *Gas industry. Special edition*, 737, 14-18.

4. Nikulin, S. A. (2014). Structural and Parametric identification of the «pipe-earth» system in the task of electrochemical protection of main gas pipelines. *Neurocomputers*, 11, 79-85.

5. Corrosion Protection. Design ingesis of electrochemical protection of underground

structures. (2009). *STO Gazprom 9.2-003-2009*. Moscow: VNIIGAZ LLC.

6. A single corrosion and aging protection system. The structures are underground. General requirements for corrosion protection. (2017). *GOST 9.602-2016*. Moscow: VNIIGAZ LLC.

7. Steel Main Pipelines. General requirements for corrosion protection. (1998). *GOST R 51164-98*. Moscow: Izdatelstvo Standartov Publishing House.

Информация об авторах

Сабанов Сергей Владимирович, инженер, АО «Гипрогазцентр», г. Нижний Новгород, Российская Федерация

Никулин Сергей Александрович, к.т.н., доцент, инженер 1 категории, АО «Гипрогазцентр», г. Нижний Новгород, Российская Федерация

Карнавский Евгений Львович, начальник ОПС ЭХЗ, АО «Гипрогазцентр», г. Нижний Новгород, Российская Федерация

Information about authors

Sergey V. Sabanov, engineer, JSC «Giprogascentr», Nizhniy Novgorod, Russian Federation

Sergey A. Nikulin, Ph.D. in Technical Science, assistant Professor, engineer, JSC «Gipro-gascentr», Nizhniy Novgorod, Russian Federation

Evgeniy L. Karnavskiy, Head of ECP CMS, JSC «Giprogascentr», Nizhniy Novgorod, Russian Federation

В.И. Хижняков

Коррозионное растрескивание трубопроводов под напряжением при транспорте нефти и газа

Объем издания: 11 п.л. (176 стр.).

Стоимость 400 руб.

В монографии обобщен опубликованный материал по коррозионному растрескиванию напряженно-деформированных трубопроводов при транспорте нефти и газа, приведены результаты многолетних исследований, выполненных под руководством автора, по вопросам коррозионного растрескивания катоднозащищаемой поверхности трубных сталей ферритно-перлитного класса. Значительное внимание уделено разработке новых критериев выбора режимов катодной защиты подземных стальных трубо-

проводов, позволяющих в экспрессном режиме определять остаточную скорость коррозии и степень электролитического наводороживания трубных сталей при различных напряжениях и потенциалах катодной защиты в нейтральных и слабокислых грунтах в присутствии H_2S и CO_2 . Проанализированы режимы катодной защиты магистральных нефтегазопроводов, где обнаружены стресс-коррозионные трещины на внешней катоднозащищаемой поверхности. Рассмотрены условия электролитического наводороживания стенки трубопроводов различного диаметра: 1420...1426 мм при перезащите, когда катоднозащищаемая поверхность трубопровода и прилегающий электролит достигают определенной степени пересыщения и возникновение водородных пузырьков становится возможным. Показано, что на трубопроводах большого диаметра – 1020...1420 мм – наиболее интенсивно электролитическое наводороживание стенки происходит у нижней образующей (под трубой), где процесс молизации и отток водорода затруднен. На трубопроводах диаметром менее 720 мм кривизна трубы начинает оказывать влияние на величину краевого угла смачивания Θ водородного пузырька у нижней образующей. Рост угла смачивания Θ и заметное отделение пузырьков водорода от нижней образующей трубы начинается, когда диаметр трубы меньше 500...600 мм. На трубах диаметром менее 500...600 мм увеличение угла смачивания пузырьков водорода у нижней образующей приводит к увеличению их диаметра; пузырьки начинают подниматься вверх по образующей трубы, что приводит к снижению степени заполнения катоднозащищаемой поверхности у нижней образующей трубы, чего не наблюдается на трубах диаметром более 720 мм.



**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

**MATERIALS AND EQUIPMENT
FOR CORROSION
PROTECTION**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.96.2-2.

**Комплексы N-производных синтетических окси- и нефтяных кислот
в качестве ингибиторов углекислотной коррозии стали**

Л.И. Алиева[✉], Л.М. Эфендиева, В.М. Аббасов, Г.Ю. Рустамли, С.Ф. Ахмедбекова

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева
Национальной академии наук Azerbaijan,
Azerbaijan, Az 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, д. 30

e-mail: leylufer-ipcp@rambler.ru

Аннотация. Жидкофазным окислением нафтенно-изо-парафинового концентрата, выделенного из дизельной фракции смеси азербайджанских нефтей, кислородом воздуха в присутствии гетерогенных каталитических систем синтезированы окси- и нефтяные кислоты. В качестве катализатора реакции использован нано-оксид алюминия, модифицированный переходными металлами *Cr, Co, Mn*. Окисление было проведено в реакторе барботажного типа в интервале температур 135...140 °C в течение 5 ч. С использованием синтезированных кислот и полиаминов получены их имидазолинпроизводные, на основе которых и алифатических одноосновных кислот (муравьиная, уксусная) при равном мольном соотношении приготовлены комплексы. Исследовано их влияние на кинетику процесса коррозии стальных образцов С1018 в 1 %-ном растворе *NaCl*, насыщенном *CO₂*, при 50 °C. Комплексы были испытаны в качестве ингибиторов углекислотной коррозии при концентрации 25 и 50 ppm в течение 20 ч. Согласно полученным данным, применение различных концентраций комплексов значительно снижает скорость коррозии и потери металла (до 9...10 раз). Рассчитаны значения поверхностного покрытия (θ) и степень эффективности торможения (*IE*, %) процесса коррозии стального образца в *CO₂*-среде в присутствии приготовленных комплексов. Сняты ИК-спектры поверхностного слоя используемых электродов до и после введения в коррозионную среду приготовленных комплексов. Результаты исследований полученных комплексов в качестве ингибиторов *CO₂*-коррозии показали высокую перспективность их использования (степень защиты 97...98%) при подавлении углекислотной коррозии стального оборудования.

Ключевые слова: углекислотная коррозия, ингибитор коррозии, дизельная фракция, жидкофазное окисление, синтетические нефтяные кислоты, имидазолины.

Для цитирования: Алиева Л.И., Эфендиева Л.М., Аббасов В.М., Рустамли Г.Ю., Ахмедбекова С.Ф. Комплексы N-производных синтетических окси- и нефтяных кислот в качестве ингибиторов углекислотной коррозии стали // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 2. – С. 18-25. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.96.2-2.

Статья получена: 11.10.2019, опубликована 01.06.2020.

**The complexes of synthetic and petroleum acids N-derivatives as steel
acidic corrosion inhibitors**

L.I. Aliyeva[✉], L.M. Afandiyeva, V.M. Abbasov, G.Yu. Rustamly, S.F. Akhmedbekova

Institute of Petrochemical Processes named after Y.H.Mammadaliyev
National Academy of Sciences,
30, Khojaly ave, Az 1025, Baku, Azerbaijan

e-mail: leylufer-ipcp@rambler.ru

Abstract. Oxy- and petroleum acids were synthesized by liquid-phase oxidation of naphthen-paraffin concentrate, separated from diesel fraction of Azerbaijani oils mixture with atmospheric oxygen in the presence of heterogeneous catalytic systems. As the catalyst aluminum nano-oxide modified by *Cr, Co, Mn* transition metals was used. The oxidation was carried out in reactor of bubble type in the interval of temperature 135...140 °C during 5 h. Their imidazoline derivatives were obtained by the use of the synthesized acids and polyamines, and the complexes were prepared on the basis of them and aliphatic monobasic acids (formic and acetic) at equal molar ratio. Their influence was studied on the kinetics of the corrosion process of C1018 steel samples in 1% solution of *NaCl*, saturated by *CO₂* at 50 °C. The complexes were tested as inhibitors of carbon dioxide corrosion at concentration of 25 and 50 ppm in 20 h. According to obtained data, the usage of different concentrations of complexes decreases corrosion rate and metal loss (up to 9...10 times). The values of surface coverage (θ) and the extent of inhibition efficiency (*IE*, %) of corrosion process of steel example in *CO₂*-medium in presence of prepared complexes were calculated. IR spectra of surface layer of used electrodes were recorded before and after adding prepared complexes into corrosion medium. As a result of the studies it was determined, that the obtained complexes had high prospects for use (protection degree 97...98%)

as CO_2 -corrosion inhibitors in suppressing of carbon dioxide corrosion of steel equipment.

Keywords: carbon dioxide corrosion, corrosion inhibitor, diesel fraction, liquid-phase oxidation, synthetic petroleum acids, imidazolines.

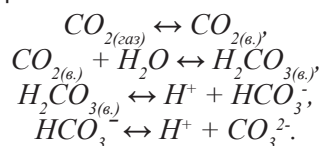
For citation: Aliyeva, L. I., Afandiyeva, L. M., Abbasov, V. M., Rustamly, G.Yu., & Ahmadbayova, S.F. (2020). The complexes of synthetic and petroleum acids N-derivatives as steel acidic corrosion inhibitors. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(2), 18-25. doi:10.31615/j.corros.prot.2020.96.2-2.

Received: October 11, 2019. Published: June 01, 2020.

Введение

Коррозия, вызванная присутствием в среде диоксида углерода – большая проблема в нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности при добыче, транспортировке и переработке нефти. Это вызвано тем, что для усиления нефтеотдачи, уменьшения вязкости нефтей и реанимации старых месторождений в скважины закачивают воду, насыщенную CO_2 . Ингибиторы сероводородной коррозии малоактивны в углекислотных средах, т.к., наряду с их токсичностью, они в недостаточной степени способны защитить металлическую поверхность от локальной коррозии, вызванной специфическим действием CO_2 -коррозии. Водный раствор CO_2 – угольная кислота – в большей степени увеличивает скорость коррозии, чем растворы сильных кислот.

При углекислотной коррозии происходит взаимодействие между стальными конструкциями, углеводородной средой и CO_2 . Систематические исследования в области углекислотной коррозии нефтегазопромышленного оборудования были начаты еще в 70-х годах прошлого столетия, однако наиболее интенсивно они были продолжены десятилетия спустя. Углекислотная коррозия сопровождается образованием слабой угольной кислоты и выделением иона (H^+), что можно представить посредством следующих реакций:



По сравнению с сильными кислотами, например, соляной и серной, которые полностью диссоциируют в воде, углекислота считается слабой кислотой и разлагается в воде только частично. Однако опыт показывает, что водный раствор CO_2 в большей степени увеличивает скорость коррозии, чем растворы сильных кислот с близкими pH . Наличие в среде диоксида углерода влечет за собой осложнения, связанные с

сильной коррозией подземного и наземного оборудования и в условиях высоких температур.

К основным способам борьбы с этими явлениями относится применение ингибиторов коррозии, как правило, органических соединений композиционного типа [1-4].

Установлено, что некоторые азотсодержащие производные нафтенных кислот, имидазолины, производные пиридина, алифатические амины и их производные, четвертичные аммониевые соединения и т.д. широко используются в качестве эффективных ингибиторов коррозии [5-10].

Учитывая ограниченность ресурсов природных нефтяных кислот и наличия в их составе алкилфенолов, нами разработаны эффективные способы синтеза синтетических нефтяных кислот (СНК) жидкофазным окислением различных нефтяных фракций.

В представленной работе даны результаты исследований по разработке ингибиторов CO_2 -коррозии на основе имидазолинпроизводных синтетических окси- и нефтяных кислот и полиэтиленполиамин, получению их комплексов с муравьиной и уксусной кислотами.

Экспериментальная часть

Для синтеза СНК была использована фракция смеси азербайджанских нефтей 217...350 °С, из которой предварительно были удалены ароматические и парафиновые углеводороды. Нафтенно-изо-парафиновый концентрат был окислен кислородом воздуха в реакторе барботажного типа в присутствии $\gamma-Al_2O_3$, модифицированного солями Cr , Co , Mn [11, 12]. Катализатор был получен золь-гель методом, путем осаждения на поверхность $\gamma-Al_2O_3$ солей переходных металлов [13].

Синтез имидазолинпроизводных синтетических окси- и нефтяных кислот (ИСОНК) проводился в две стадии: получение амида – температура 130...140 °С, продолжительность 2 ч.; получение имидазолина –

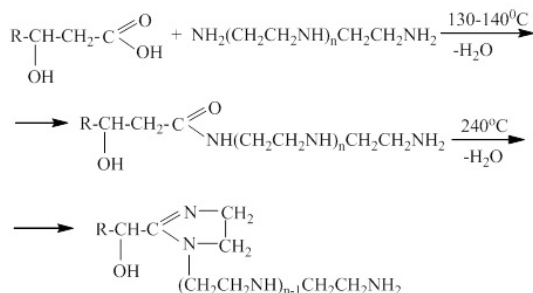


Схема 1

220...240 °С, 2 ч.: (схема 1):

Определены некоторые физико-химические показатели имидазолин-производных синтетических окси- и нефтяных кислот: мол. масса 524, $T_{\text{зам}} = 7^\circ\text{C}$, плотность – 1,1312 г/см³ при 20 °С.

С использованием имидазолин-производных и алифатических одноосновных кислот (муравьиная, уксусная) при равном мольном соотношении приготовлены комплексы и условно обозначены: ИСОНК и CH_3COOH (К-I), ИСОНК и HCOOH (К-II) (схема 2), где $\text{X} = \text{CH}_3\text{COO}^-$, HCOO^- .

ИК-спектры комплексов были сняты на универсальном ИК-Фурье спектрометре "ALPHA" (BRUKER, Германия) в диапазо-

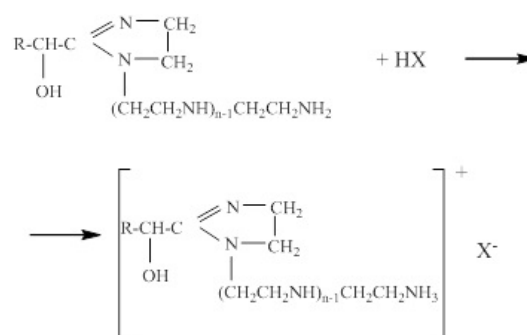


Схема 2

не 4000...600 см⁻¹. ИК-спектр комплекса К-I представлен на рис. 1.

В ИК-спектре имеются следующие полосы поглощения: маятниковые (723 см⁻¹) колебания C-H связи CH_2 групп; деформационные (1455 см⁻¹) и валентные (2854, 2923 см⁻¹) колебания C-H связи CH_2 групп; валентные (1642 см⁻¹) колебания C=N связи; валентные (1335 см⁻¹) колебания C-N связи; валентные (1010, 1047 см⁻¹) колебания C-O связи; валентные (1399, 1551 см⁻¹) колебания COO группы; NH_3^+ группа (2184, 2480 см⁻¹). Следует отметить, что контур полосы поглощения в области 3000...3500 см⁻¹ с максимумом при 3271 см⁻¹ характерен для перекрывающихся

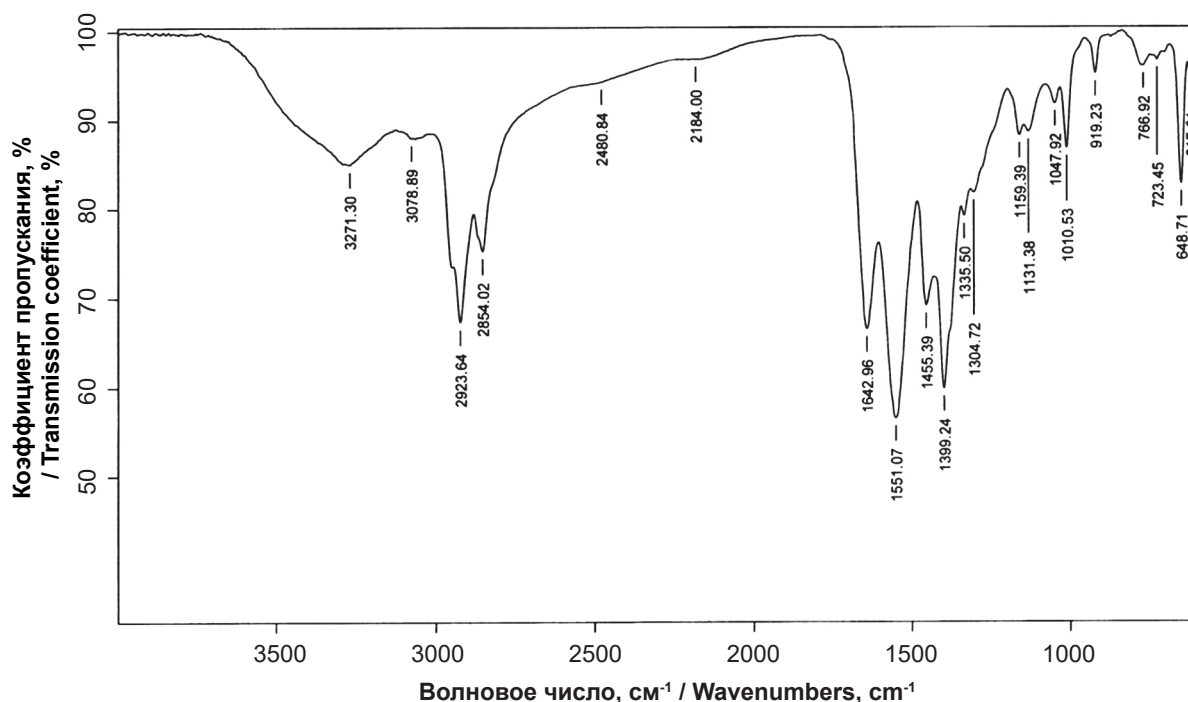


Рис. 1. ИК-спектр комплекса CH_3COOH и имидазолин-производных окси- и нефтяных кислот

Fig. 1. IR spectrum of CH_3COOH complex and imidazoline derivatives of oxy- and petroleum acids

полос поглощения $O-H$ и $H-N$.

Для выявления защитного действия синтезированных соединений в CO_2 -содержащей минерализованной среде был приготовлен фоновый раствор (1% $NaCl$) путем растворения химически чистого $NaCl$ в дистиллированной воде. Испытания были проведены в рассоле, насыщенном CO_2 (9 бар) при 50 °C в условиях турбулентности потока жидкости (pH 5,5...5,6) в течение 20 ч. Согласно методике, вначале минерализованный раствор при заданной температуре насыщается углекислым газом, затем, по истечении 1 часа подается необходимое количество реагента, и подача CO_2 продолжается до конца эксперимента.

При изучении защитных свойств синтезированных солей были использованы электроды из углеродистой стали марки С1018 площадью 7,9 см². Измерения проводились при помощи прибора ACM GILL AC [14].

Комплексы К-I и К-II были испытаны в качестве ингибиторов углекислотной коррозии при концентрации 25 и 50 ppm в течение 20 час. Результаты защитного действия имидазолиновых комплексов представлены на рис. 2 и 3. Как видно, введение в коррозионную среду комплексов К-I и К-II способствует резкому снижению скорости коррозии.

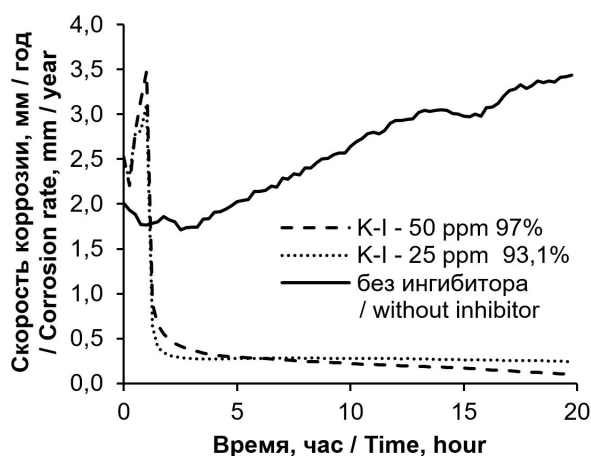


Рис. 2. Влияние концентрации комплекса К-I на кинетику коррозионного процесса стального электрода в 1%-ом водном растворе $NaCl$, насыщенного CO_2 при 50 °C

Fig. 2. The influence of K-I complex concentration on the kinetics of corrosion process of steel electrode at 1% of $NaCl$ aqueous solution, saturated by CO_2 at 50 °C

Эффективность защиты от коррозии и термодинамические параметры для адсорбции комплексов в 1%-ом растворе $NaCl$, насыщенном CO_2 , представлены в табл. 1. Как видно, скорость коррозии уменьшается и эффективность ингибитора возрастает с увеличением концентрации комплексов. Данные измерений потери веса находятся в хорошем согласии с результатами LPR-тестов. Это означает, что значение поверхностного покрытия (θ) и степень эффективности торможения процесса коррозии (IE , %) заметно увеличиваются с повышением концентрации ингибитора.

Поверхностное покрытие (θ) рассчитывается по следующей формуле (1):

$$\theta = \frac{W_0 - W}{W_0}, \quad (1)$$

где W_0 и W – потери веса на единицу площади в отсутствие и в присутствии ингибитора соответственно. Эффективность торможения (IE , %) комплексов рассчитывается с помощью следующего уравнения [15, 16]:

$$IE = \frac{W_0 - W}{W_0} \cdot 100. \quad (2)$$

Значения поверхностного покрытия (θ) и степени эффективности торможения (IE , %) представлены в табл. 1.

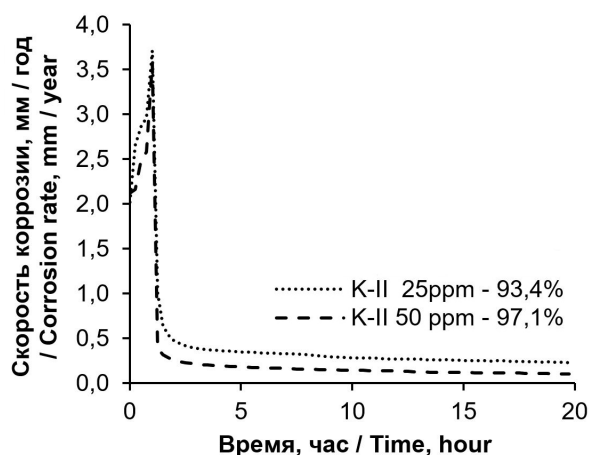


Рис. 3. Влияние концентрации комплекса К-II на кинетику коррозионного процесса стального электрода в 1%-ом водном растворе $NaCl$, насыщенного CO_2 при 50 °C

Fig. 3. The influence of K-II complex concentration on the kinetics of corrosion process of steel electrode at 1% of $NaCl$ aqueous solution, saturated by CO_2 at 50 °C

Близость значения θ к единице указывает на почти полное покрытие поверхности металла адсорбированными молекулами комплексов. Это говорит о том, что при помощи этих реагентов создается хороший физический барьер, предотвращающий поверхность металла от коррозии в агрессивной среде. Скорость адсорбции при этом, как правило, повышается и, следовательно, химически активный металл защищен от агрессивной среды.

Согласно полученным результатам (рис. 2, 3, табл. 1), применение различных концентраций комплексов (25, 50 ppm) значительно снижает скорость коррозии и потери металла (более 10 раз). Торможение процесса коррозии в присутствии комплексов на основе ИСОНК и карбоновых кислот связано с увеличением числа активных центров, а также электронной плотности и размера молекулы и, соответственно, интенсивным осаждением карбонатов на поверхности металла. При введении в коррозионную среду 25 ppm комплексов К-I и К-II через 20 часов скорость коррозии уменьшается до $\sim 0,22 \dots 0,24$ мм/год, при этом защитный эффект составляет 93%. С повышением концентрации от 25 ppm до 50 ppm скорость коррозии снижается до 0,10 мм/год, а защитный эффект повышается до 94,4...97,1%. Кривые зависимости скорости коррозии от времени

очень близки при обеих концентрациях. В азотированных минерализованных растворах с низким pH среды, обусловленных растворением CO_2 , в водной фазе и придающим электролиту кислую реакцию, ускоряется анодное растворение железа. Однако при высоких давлениях углекислого газа возможно также протекание уголекислотной коррозии при участии в катодном процессе.

Механизм ингибирования коррозии может быть объяснен на основе адсорбционного поведения ингибиторов [17]. Значения K_{ads} , полученные из изотермы адсорбции Ленгмюра, а также значения свободной энергии адсорбции Гиббса представлены в табл. 1.

$$\frac{C_{ing}}{\theta} = C_{ing} + \frac{1}{K_{ads}}, \quad (3)$$

$$K_{ads} = \frac{1}{C_{ing}} \cdot \frac{\theta}{1-\theta}, \quad (4)$$

$$\Delta G = -2,303RT \log(55,5 K_{ads}), \quad (5)$$

где K_{ads} – константа равновесия процесса адсорбции ингибитора;

C_{ing} – концентрация комплекса;

R – универсальная газовая константа.

Полученные данные показывают, что эффективность торможения повышается и скорость коррозии уменьшается с увеличе-

Таблица 1. Влияние изменения концентрации комплексов К-I и К-II на параметры процесса коррозии стального электрода (T=323 K)

Table 1. The influence of the changes in the concentrations of K-I and K-II complexes on the parameters of steel electrode (T=323 K) corrosion process

Концентрация комплексов, ppm / Concentration of complex, ppm	IE, %	Потеря металла, мг / Metal loss, mg	Защитный эффект, % / Protective effect, %	Скорость коррозии, мм/год / Corrosion rate, mm/year	K_{ads}	θ	ΔG°_{ads} , кДж/моль ⁻¹ / ΔG°_{ads} , kJ/mol ⁻¹
Среда / Media	-	0,005446	-	3,4342	-	-	-
K-I							
25	93,02	0,000380	93,1	0,241842	15,3	0,929	-42,3
50	94,45	0,000303	95,1	0,101306	77	0,944	-43,7
K-II							
25	93,05	0,0003781	93,4	0,227593	16	0,934	-43,0
50	97,16	0,0001543	97,1	0,101925	74,3	0,971	-44,2

нием концентрации комплексов. Таким образом, скорость коррозии линейно зависит от концентрации, и при концентрации комплекса 25 ppm адсорбция происходит путем связывания с гидрофобной частью молекулы. Процесс адсорбции конкурентный, так как реагент постепенно вытесняет молекулы воды и другие адсорбированные ионы с поверхности металла. При увеличении концентрации реагента, в результате взаимодействия гидрофобной цепи молекул ингибитора с поверхностью, плотность адсорбированного слоя повышается. Увеличение эффективности торможения наблюдается при более высоких концентрациях ингибитора. Так, константа адсорбционного равновесия (K_{ads}) равна 77 и 74,3 моль⁻¹·л для комплексов К-I и К-II соответственно.

Высокое значение константы K_{ads} показывает, что молекула ингибитора прочно адсорбирована на металлической поверхности. Расчетные значения ΔG_{ads} составляют -44,0 и -43,4 кДж/моль⁻¹, что свидетельствует в пользу возникновения ковалентных связей между молекулами комплексов и заряженной металлической поверхностью и образованием устойчивой пленки на поверхности металла путём химической адсорбции молекул.

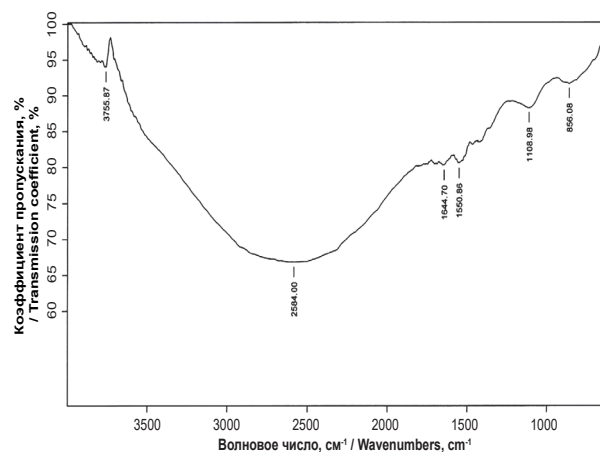
Известно, что адсорбция зависит от структуры молекулы ингибитора, состава электролита, температуры, природы металлической поверхности и потенциала на границе раздела металл / раствор [18, 19].

ИК-спектры поверхностного слоя используемых электродов до и после введения в коррозионную среду комплекса К-I были сняты с помощью FT-IR спектрометра LUMOS (BRUKER, Германия) в диапазоне волновых частот 600...4000 см⁻¹.

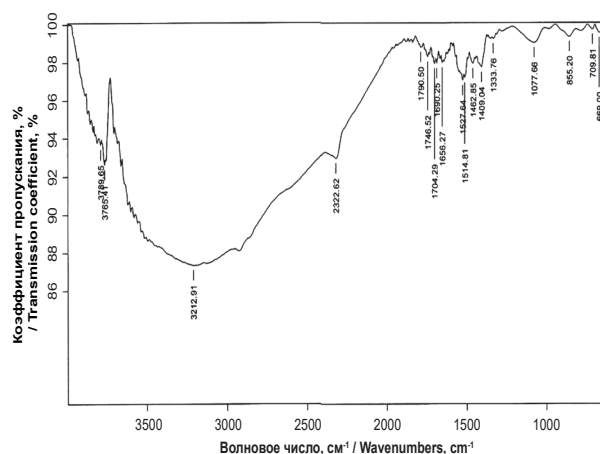
На изображении поверхности используемого электрода были выбраны 7 точек и сняты их ИК-спектры (рис. 4).

Анализ ИК-спектра точки 2 показывает, что этот спектр относится к аминному комплексу (п.п. при 1550 см⁻¹ – N-H-связь; 1644 см⁻¹ – C=N связь; 1108 см⁻¹ – C-O связь; 3212 см⁻¹ – O-H-связь). Следует отметить, что ИК-спектры пунктов 2 и 3, 6, 7 практически одинаковы.

Сравнение ИК-спектров точек 2 и 1 показало, что, в отличие от спектра точки 2, на спектрах точки 1 имеются п. п. при 1704 см⁻¹



a



b

Рис. 4. ИК-спектры поверхностных точек электрода: а – вторая точка; б – первая точка

Fig. 4. IR spectra of the electrode surface points: a – the second point; b – the first point

очень слабой интенсивности, характерной для связи C=O. Слабая интенсивность полосы поглощения связи C=O свидетельствует в пользу того, что коррозия поверхности стального электрода незначительна (~ 3%).

Таким образом, разработанные комплексы органических кислот и синтезированные нами имидазолинпроизводные смеси окси- и синтетических нефтяных кислот могут быть использованы в качестве эффективных ингибиторов коррозии стали в углекислотной среде. Установлено, что эти комплексы при концентрации 50 ppm способны

защитить поверхность стального электрода от углекислотной коррозии до 97%.

Литература

1. Netic S., Lee K.L.J. A Mechanistic Model for CO₂ in the Presence of Protective Iron Carbonate Films – Part 3: The Film Growth Model // *Corrosion/2003: NACE International*. – V. 59, № 7. – P. 616-628.

2. Netic S., Nordsveen M., Nyborg R., Stangeland A. A Mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Iron Carbonate Films – Part 2: A Numerical Experiment // *Corrosion/2003: NACE International*. – V. 59, № 6. – P. 489-497.

3. Moiseeva L.S. Carbon dioxide corrosion of oil and gas field equipment // *Protection of Metals*. – 2005. – V. 41, № 1. – P. 76-83.

4. Kuznetsov Yu.I., Ibatulin K.A. On the Inhibition of the Carbon Dioxide Corrosion of Steel by Carboxylic Acids // *Protection of metals*. – 2002. – V. 38, № 5. – P. 439-444.

5. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Ингибирование сероводородной и углекислотной коррозии металлов. Универсализм ингибиторов. М.: Изд-во КАРТЭК, 2011. – 244 с.

6. Фахретдинов П.С., Борисов Д.Н., Романов Г.В., Ходыров Ю.П., Галиакперов Р.М., Зиятдинов А.Ш. Ингибиторы коррозии из ряда аммониевых соединений на основе α -олефинов // Нефтегазовое дело. – 2008. – № 2. – P. 31.

7. Силин М.А., Магадова Л.А., Давлетшина Л.Ф. Пахомов М.Д., Тимербулатов Ю.М., Самсоненко Е.А. Изучение работы современных ингибиторов коррозии в кислотных системах // Практика противокоррозионной защиты. – 2016. – № 4(82). – P. 22-30.

8. Okafor P.C., Liu X., Zheng Y.G. Corrosion inhibition of mild steel by ethylamino imidazoline derivative in CO₂-saturated solution // *Corrosion Science*. – 2009. – V. 51, № 4. – P. 761-768.

9. Finsgar M., Jackson J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review // *Corrosion Science*. – 2014. – V. 86. – P. 17-41.

10. Shaker N.O., Badr E.E. and Kandeel E.M. Adsorption and inhibitive properties of fatty imidazoline surfactants on mild steel // *Pelagia Research Library Der Chemica Sinica*. – 2011, – № 2 (4). – P. 26-35.

11. Аббасов В.М., Зейналов Э.Б., Алиева Л.И. и др. Селективное окисление нафтенно-изопарафиновых углеводородов дизельной фракции в

присутствии Cr- и Mn- солей природных нефтяных кислот // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. – 2013. – № 3(55). – P. 183-190.

12. Afandiyeva L.M., Ibragimov Kh.J., Rustamli G.Yu., Akhmedbekova S.F., Mamedova Kh.R., Aliyev B.M., Abbasov V.M. Oxidation of naphthene-paraffin fraction by air oxygen in the presence of γ -Al₂O₃ modified by salts Cr, Co-, Mn // *Chemical Problems*. – 2019. – № 2 (17). – P. 323-329.

13. Tolchev A.V. Phase and structural transformations of aluminum oxide compounds with varying degrees of dispersion // *Bulletin of Chelyabinsk State University*. – 2011. – № 39 (254). – P. 24-29.

14. Рзаева Н.Ш., Аббасов В.М., Алиева Л.И., Насибова Л.И. Разработка эффективного бактерицида и ингибитора CO₂ коррозии // Практика противокоррозионной защиты. – 2019. – Т. 24, № 2. – С. 52-58.

15. Song F.M., Kirk D.W., Graydon J.W., Cornack D.E. Predicting carbon dioxide corrosion of bare steel under an aqueous boundary layer // *Corrosion*. – 2004. – V. 60, № 8. – P. 736-748.

16. Taleb H.I., Zour M.A. Corrosion Inhibition of Mild Steel using Fig Leaves Extract in Hydrochloric Acid Solution // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2011. – V. 6, № 12. – P. 6442-6455.

17. Abdel-Gaber A.M., Abd-El-Nabey B.A., Khamis E., Abd-El-Khalek D.E. A Natural Extract as Scale and Corrosion Inhibitor for Steel Surface in Brine Solution // *Desalination*. – 2011. – № 278 (1). – P. 337-342.

18. Flis J., Zakroczymski T. Impedance Study of Reinforcing Steel in Simulated Pore Solution with Tannin // *Electrochem. Soc.* – 1996. – № 143 (8). – P. 2458-2464.

19. Szklarska-Smialowska Z., Mankowski J. Crevice corrosion of stainless steels in sodium chloride solution // *Corrosion Science*. – 1978. – V. 18, №11. – P. 953-960.

References

1. Netic, S., Lee, K. L. J. (2003). A Mechanistic Model for CO₂ in the presence of protective iron carbonate films – Part 3: The film growth model. *Corrosion/2003: NACE International*, 59(7), 616-628.

2. Netic, S., Nordsveen, M., Nyborg, R., & Stangeland, A. (2003). A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films – Part 2: A numerical experiment. *Corrosion/2003: NACE International*, 59(6), 489-497.

3. Moiseeva, L. S. (2005). Carbon dioxide

corrosion of oil and gas field equipment. *Protection of Metals*. 41(1), 76-83.

4. Kuznetsov, Yu. I., Ibatulin K. A. (2002). On the inhibition of the carbon dioxide corrosion of steel by carboxylic acids. *Protection of metals*, 38 (5), 439-444.

5. Vigdorovich, V. I., Tsigankova, L. E. (2011). *Inhibition of hydrogen sulfide and carbon dioxide corrosion of metals. Universalisms of inhibitors*. Moscow: CARTEC.

6. Fakhretdinov, P. S., Borisov, D. N., Romanov, G. V., Khodirov, Yu. P., Galiakperov, R. M., & Ziyatdinov, A. Sh. (2008). Corrosion inhibitors from the series of ammonium compounds on the basis of α -olefins. *Neftegazovoye delo*, 2, 31.

7. Silin, M. A., Magadova, L. A., Davletshina, L. F., Pakhomov, M. D., Timerbulatov, Yu. M., & Samsonenko, E. A. (2016). Study of modern corrosion inhibitor works in acidic systems. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, (4), 22-30.

8. Okafor, P. C., Liu, X., & Zheng, Y. G. (2009). Corrosion inhibition of mild steel by ethylamino imidazoline derivative in CO_2 -saturated solution. *Corrosion Science*, 51(4), 761-768.

9. Finsgar, M., Jackson, J. (2014). Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. *Corrosion Science*, 86, 17-41.

10. Shaker, N. O., Badr, E. E., and Kandeel, E. M. (2011). Adsorption and inhibitive properties of fatty imidazoline surfactants on mild steel. *Pelagia Research Library Der Chemica Sinica*, 2(4), 26-35.

11. Abbasov, V. M., Zeynalov, E. B., Aliyeva, L. I. and et al. (2013). Selective oxidation of naphthene-isoparaffin hydrocarbons of diesel fuel in the presence of Cr- and Mn-salts of natural petroleum

acids. *Processes of petrochemistry and oil refining*, 3 (55), 183-190.

12. Afandiyeva, L. M., Ibragimov, Kh. J., Rustamli, G. Yu., Akhmedbekova, S. F., Mamedova, Kh. R., Aliyev, B. M., & Abbasov, V. M. (2019). Catalytic oxidation of naphthene-paraffin fraction by air oxygen in the presence of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modified by salts Cr, Co, Mn. *Chemical Problems*, 2(17), 323-329.

13. Tolchev, A. V. (2011). Phase and structural transformations of aluminum oxide compounds with varying degrees of dispersion. *Bulletin of Chelyabinsk State University*, 39(254), 24-29.

14. Rzayeva, N. Sh., Abbasov, V. M., Aliyeva, L. I., & Nasibova, L. I. (2019). Development of effective bactericide and inhibitors of CO_2 corrosion. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 24(2), 52-58.

15. Song, F. M., Kirk, D. W., Graydon, J. W., & Cormack, D. E. (2004). Predicting carbon dioxide corrosion of bare steel under an aqueous boundary layer. *Corrosion*, 60(8), 736-748.

16. Taleb, H. I., Zour, M. A. (2011). Corrosion inhibition of mild steel using fig leaves extract in hydrochloric acid solution. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6(12), 6442-6455.

17. Abdel-Gaber, A. M., Abd-El-Nabey, B. A., Khamis, E., & Abd-El-Khalek, D. E. (2011). A natural extract as scale and corrosion inhibitor for steel surface in brine solution. *Desalination*, 278(1), 337-342.

18. Flis, J., Zakroczymski, T. (1996). Impedance study of reinforcing steel in simulated pore solution with tannin. *Electrochem. Soc.*, 143(8), 2458-2464.

19. Szklarska-Smialowska, Z., Mankowski, J. (1978). Crevice corrosion of stainless steels in sodium chloride solution. *Corrosion Science*, 18(11), 953-960.

Информация об авторах

Алиева Лейлуфер Имран кызы, д.т.н., профессор, заведующая отделом, Институт нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева НАНА, г. Баку, Азербайджан

Эфендиева Лала Магомед кызы, д.х.н., доцент, зав. лаб., Институт нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева НАНА, г. Баку, Азербайджан

Аббасов Вагиф Магеррам оглы, д.х.н., профессор, академик, директор, Институт нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева НАНА, г. Баку, Азербайджан

Рустамли Гюлай Юсиф кызы, н.с., Институт нефтехимических процессов имени акад. Ю.Г. Мамедалиева НАНА, г. Баку, Азербайджан

Ахмедбекова Саида Фуад кызы, к.х.н., в.н.с., Институт нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева НАНА, г. Баку, Азербайджан

Information about authors

Leylufer I. Aliyeva, Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Department, Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mamedaliyev of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

Lala M. Efendiyeva, Doctor of Chemistry, assistant Professor, Head of Laboratory, Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mamedaliyev of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

Vagif M. Abbasov, Doctor of Chemistry, Professor, Academician, Director, Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mamedaliyev of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

Gulay Y. Rustamli, researcher, Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mamedaliyev of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

Saida F. Akhmedbekova, Ph.D. in Chemistry, leading researcher, Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mamedaliyev of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan



**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

**MATERIALS AND EQUIPMENT
FOR CORROSION
PROTECTION**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.96.2-3.

**Отверждение неорганического композиционного покрытия
системы алюминий – фосфат**

С.А. Демин ✉, А.П. Петрова ✉

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,
РФ, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17

e-mail: admin@viam.ru,

e-mail: cemeh86@yandex.ru

Аннотация. Известные способы нанесения неорганического композиционного покрытия сопровождаются его термической обработкой при температуре не менее 300 °С, что требует применения печей. Последние разработки позволили снизить температуру термической обработки до 90 °С в течение не менее 3 ч или до 105 °С в течение не менее 1 ч, что позволяет применять переносное нагревательное оборудование. Однако применение любого оборудования при такой продолжительной термической обработке неприемлемо при нанесении противокоррозионных защитных покрытий на крупногабаритные конструкции, особенно когда их демонтаж невозможен. Представлены результаты исследований по химическому отверждению неорганического композиционного покрытия, не требующего термической обработки. Предложено напылять на композиционное покрытие раствор отвердителя, имеющий более щелочной показатель *pH*, вместо термической обработки. При реакции отвердителя с кислотными остатками неорганического связующего на поверхности высохшего покрытия происходит переход однозамещённых фосфатов в малорастворимые двух- и практически нерастворимые трёхзамещённые фосфаты не только на поверхности покрытия, но и на внутренней поверхности пор, что приводит к практически полной нерастворимости покрытия. Обработка покрытия водным раствором однозамещённого фосфата калия, двухзамещённого фосфата калия или пирогосфата калия придаёт покрытию водостойкость. Высокую защитную способность (более 1300 ч в камере соляного тумана) на стальных деталях неорганическое композиционное покрытие приобретает после обработки только водными растворами одно- или двухзамещённого фосфата калия.

Ключевые слова: неорганическое композиционное покрытие, алюминиевый порошок, связующее, термическая обработка, химическое отверждение, водостойкость, защитная способность.

Для цитирования: Демин С.А., Петрова А.П. Отверждение неорганического композиционного покрытия системы алюминий – фосфат // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 2. – С. 26-33. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.96.2-3.

Статья получена: 06.11.2019, опубликована 01.06.2020.

**Curing of inorganic composition coating
of aluminum – phosphate system**

S.A. Demin ✉, A.P. Petrova ✉

Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials»,
17, Radio St., Moscow, 105005, Russian Federation

e-mail: admin@viam.ru,

e-mail: cemeh86@yandex.ru

Abstract. Known methods for applying an inorganic composite coating are accompanied by its heat treatment at a temperature of at least 300 °С, which requires the use of furnaces. Recent developments have allowed to reduce the temperature of heat treatment to 90 °С for at least 3 hours or to 105 °С for at least 1 h, which allows the use of portable heating equipment. However, the use of any equipment with such prolonged heat treatment is not acceptable when applying corrosion protection to large structures, especially when their dismantling is impossible. The results of studies on the chemical curing of an inorganic composite coating that does not require heat treatment are presented. It is proposed to spray a hardener solution onto a composite coating having a more alkaline *pH* instead of heat treatment. When a hardener reacts with acidic residues of an inorganic binder on the surface of a dried coating, monosubstituted phosphates undergo a transition to poorly soluble two- and practically insoluble tri-substituted phosphates not only on the coating surface, but also on the inner surface of the pores, which leads to almost complete insolubility of the coating. Treatment of the coating with an aqueous solution of monosubstituted potassium phosphate, two-substituted potassium phosphate or potassium pyrophosphate gives the coating water resistance. The inorganic composite coating acquires a high protective ability (more than 1300 hours in a salt fog chamber) on steel parts after treatment with only

aqueous solutions of mono-substituted or two-substituted potassium phosphate.

Keywords: inorganic composite coating, aluminum powder, binder, heat treatment, chemical curing, stability in water, protective ability.

For citation: Demin, S. A., Petrova, A. P. (2020). Curing of inorganic composition coating of aluminum – phosphate system. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(2), 26-33. doi:10.31615/j.corros.prot.2020.96.2-3.

Received: November 06, 2019. Published: June 01, 2020.

Введение

При растущих требованиях к условиям эксплуатации техники (повышение скоростей, температуры, нагрузок, агрессивности среды, уменьшение массы и др.) повышение уровня эксплуатационных показателей достигается, в том числе, улучшением свойств поверхности изделия – либо специальной обработкой, либо сплошным или локальным формированием на ней покрытий, обладающих высоким уровнем требуемых свойств (износостойкости, твёрдости, жаростойкости, коррозионной стойкости и др.) [1-10]. Такой путь представляется весьма перспективным, поскольку обеспечивает значительные резервы экономии сырьевых ресурсов.

Одним из наиболее перспективных на сегодняшний день покрытий, применяемых для защиты от коррозии стальных деталей, являются неорганические композиционные покрытия, поскольку они имеют невысокую стоимость, устойчивы к воздействию влажных и агрессивных сред, применяются во всех климатических условиях, в контакте с различными минеральными маслами и при повышенных (до 500 °C) температурах. В предыдущих статьях [11, 12] отмечалась возможность нанесения неорганического композиционного покрытия на стальные конструкции без их демонтажа для восстановления противокоррозионной защиты.

Основным технологическим препятствием практического использования неорганического покрытия для нанесения или восстановления противокоррозионной защиты на крупногабаритных изделиях является относительно высокая температура его отверждения, требующая применения специального оборудования.

Целью данной работы являлась разработка способа химического отверждения неорганического композиционного покрытия, не требующего термической обработки.

Методика эксперимента

Для исследований использовали образ-

цы из конструкционной низколегированной стали 30ХГСА размером 100x50x2 мм. Перед нанесением покрытия образцы обезжиривали органическим растворителем и проводили пескоструйную обработку корундовым порошком марки F120 при давлении от 3 до 4 бар. Для приготовления растворов использовали химикаты квалификации «х.ч». Для нанесения неорганического композиционного покрытия использовали суспензию алюминиевого порошка в алюмохромфосфатном связующем. Покрытие наносили на стальные образцы краскораспылителем с диаметром сопла от 0,8 до 1,0 мм при давлении воздуха в краскораспылителе от 2,0 до 2,5 бар на расстоянии от 200 до 300 мм до обрабатываемой поверхности.

Защитную способность покрытий определяли методом ускоренных коррозионных испытаний в камере солевого тумана (КСТ) по ГОСТ 9.308-85 (метод 1) при температуре 33...37 °C и относительной влажности 70 % при непрерывном распылении нейтрального 5 %-го водного раствора хлористого натрия. Водостойкость покрытий определяли по убыли массы образцов с покрытием при кипячении в дистиллированной воде.

Результаты экспериментальных работ и их обсуждение

Композиционные покрытия наносятся из суспензий, состоящих из неорганического связующего, представляющего собой обычно смесь неорганических полимеров на основе фосфатов, и твердофазного наполнителя. В качестве наполнителя, как правило, используется алюминиевый порошок, который обеспечивает электрохимический характер защиты от коррозии низколегированных сталей.

За последние 40 лет разработано и запатентовано более 30 изобретений по исследуемой проблеме группой разработчиков в составе Mark F. Mosser, Kevin B. Eddinger, James H. Greaser и др. Покрытиям присвоили торговую марку SermeTel, а базовое покры-

тие по US3248251 (Allen) назвали SermeTel W [13-21]. Во ФГУП «ВИАМ» запатентованы состав на основе алюмохромфосфатного связующего и алюминиевого наполнителя и способ получения защитного неорганического покрытия [22, 23].

Во всех известных аналогах температура отверждения покрытия составляет не менее 300 °С, что требует применения специального оборудования, что, в свою очередь, существенно ограничивает номенклатуру деталей по их габаритам. Снижение температуры отверждения позволяет не только избежать использования печей, но и выполнять процесс нанесения покрытия практически в «полевых» условиях. При сушке покрытия взаимодействие кислых фосфатов с наполнителем приводит к образованию средних фосфатов, нерастворимых в воде, т.е. к отверждению покрытия. Одновременно с этим фосфорная кислота и кислые фосфаты, взаимодействуя со стальной основой, повышают адгезию к металлу. Интенсивность взаимодействия суспензии со сталью, а также водостойкость покрытия определяются соотношением основных компонентов связующего и наполнителя.

В работах [24, 25] было показано, что изменение соотношений компонентов связующего (фосфатов алюминия к фосфатам хрома от 2,8 : 1 до 0,4 : 1) и суспензии (фосфорной кислоты к соединениям алюминия и хрома от 3,5 : 1 до 1 : 1) мало влияет на качество получаемого покрытия. Главными факторами при формировании покрытия являются температура и продолжительность отверждения покрытия: чем выше температура и больше продолжительность отверждения, тем вероятнее формирование качественного покрытия. Для получения композиционного покрытия при 75...90 °С отверждение должно продолжаться не менее 3 ч, при 105 °С – не менее 1 ч. Кроме того, в результате исследований выяснилось, что водостойкость покрытия повышается не только с повышением температуры и продолжительности термообработки, но и за счёт пропитки его в концентрированных полярных жидкостях (этиловом спирте, ацетоне). Наибольший эффект даёт обработка покрытия в среде ацетона. Применение полярных растворителей позволяет повысить водостойкость покрытий, но их применение

усложняет технологию получения защитного покрытия.

Фосфаты поливалентных металлов образуют водные растворы высокой вязкости, содержащие растворимые полимеры, агрегированные благодаря высоким зарядам анионов и катионов. При добавлении в ортофосфорную кислоту ионов металлов с зарядом +3 (Cr^{+3} , Al^{+3}) получается чрезвычайно вязкий раствор, при высушивании образующий аморфное вещество [26, 27]. При диспергировании этого аморфного материала в воде образуется клееподобный раствор, в котором взаимодействие между ионами алюминия и ортофосфата приводит к образованию пространственной структуры, стабильность и степень полимеризации которой зависит от pH среды (рис. 1). При воздействии высоких температур, введении в раствор активных наполнителей или щелочных компонентов происходит отщепление ионов H^+ от молекулы ортофосфорной кислоты с дальнейшей поликонденсацией и образованием нерастворимых аморфных продуктов.

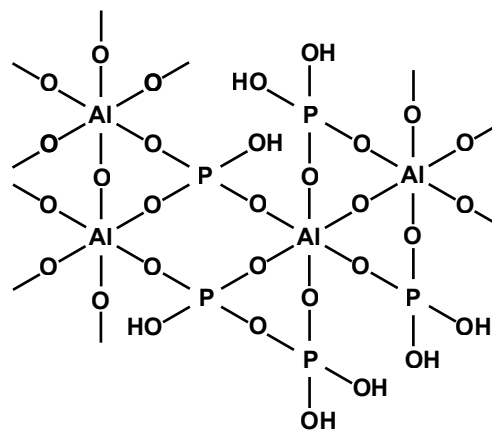


Рис. 1. Схематическое изображение полимерной структуры ортофосфата алюминия

Fig. 1. Schematic image of polymeric structure of aluminum orthophosphate

Для защиты от коррозии крупногабаритных деталей метод термической полимеризации неорганических композиционных покрытий малоприменим и нетехнологичен. Даже при температуре отверждения 105 °С необходимо использовать специальное оборудование (строительные фены, инфракрас-

ные лампы и т.п.), что для продолжительного времени (не менее 1 ч) прогрева больших поверхностей вызывает существенные затруднения. Введение другого наполнителя, более активного, чем алюминиевый порошок, приведёт к бурной реакции связующего с таким наполнителем ещё на стадии приготовления суспензии. Поэтому представляет интерес разработка отвердителей, способствующих изменению pH фосфатного связующего при комнатной температуре. Изменение pH свыше определённых значений приводит к резкому повышению концентрации твёрдой фазы средних ортофосфатов, что, в свою очередь, при достижении достаточной объёмной концентрации дисперсной твёрдой фазы приводит к её коагуляции. Коагуляция соединений, содержащих актив-

ные группы, негативно сказывается на адгезионных свойствах композиционных покрытий. Данное утверждение справедливо при взаимодействии компонентов в растворе. При воздействии отверждающих растворов на высушенные покрытия механизм взаимодействия компонентов меняется. При соприкосновении отверждающего раствора, имеющего более щелочной показатель pH , с кислотными остатками неорганического связующего на поверхности высохшего покрытия происходит переход однозамещённых фосфатов в малорастворимые двух- и практически нерастворимые трёхзамещённые фосфаты. Так как покрытие обладает развитой пористостью, образование нерастворимых фосфатных соединений происходит не только на поверхности покрытия, но и на вну-

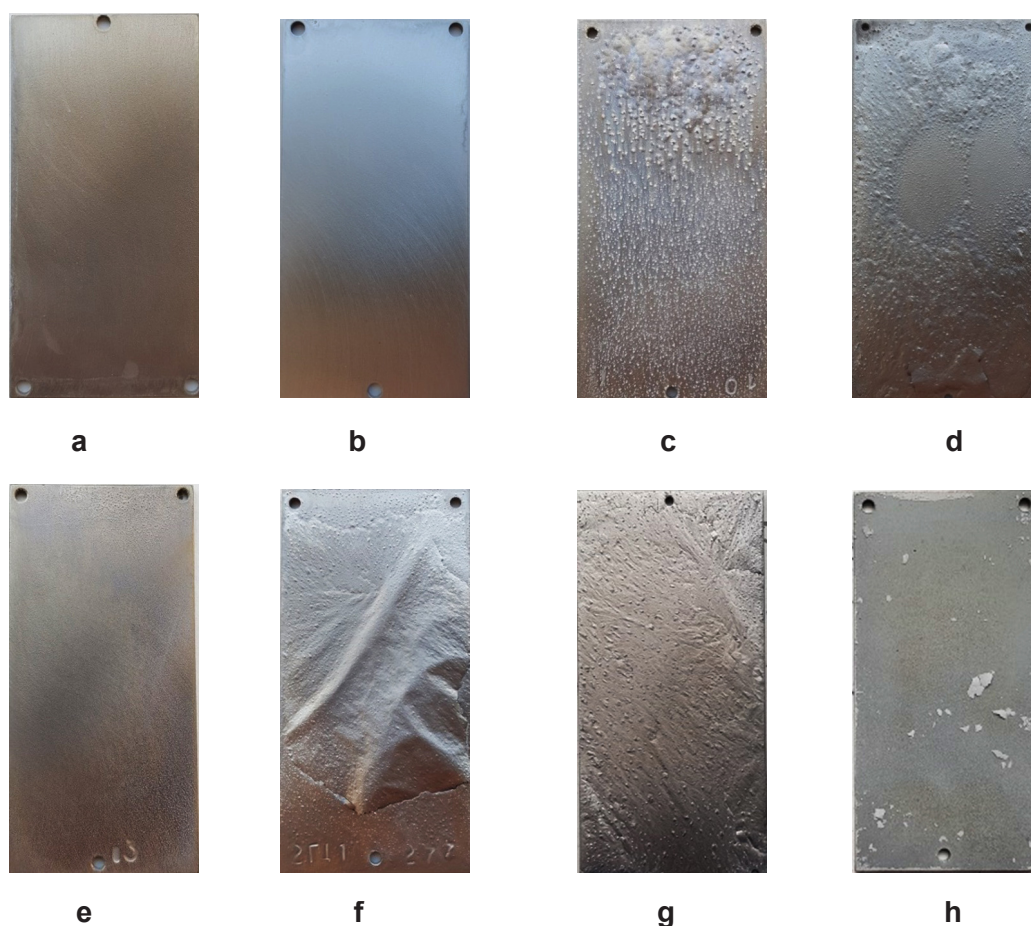


Рис. 2. Внешний вид после испытаний на водостойкость композиционных покрытий, обработанных отверждающими растворами: а – KH_2PO_4 ; б – K_2HPO_4 ; в – Na_3PO_4 ; д – $Na_5P_3O_{10}$; е – $K_4P_2O_7$; ф – Na_2SiO_3 ; г – $Na_2B_4O_7$; h – H_3BO_3

Fig. 2. Appearance after tests for the water resistance of the composition coverings processed by curing solutions: а – KH_2PO_4 ; б – K_2HPO_4 ; в – Na_3PO_4 ; д – $Na_5P_3O_{10}$; е – $K_4P_2O_7$; ф – Na_2SiO_3 ; г – $Na_2B_4O_7$; h – H_3BO_3

тренной поверхности пор, что приводит к практически полной нерастворимости покрытия.

В качестве отвердителей были выбраны растворы неорганических фосфатов, а также растворы борсодержащих кислот, обладающие более высоким, чем у связующего, значением pH : однозамещённого фосфата калия (KH_2PO_4), двухзамещённого фосфата калия (K_2HPO_4), тринатрийфосфата (Na_3PO_4), триполифосфата натрия ($Na_5P_3O_{10}$), пиррофосфата калия ($K_4P_2O_7$), силиката натрия (Na_2SiO_3), тетрабората натрия ($Na_2B_4O_7$) и борной кислоты (H_3BO_3). Водные растворы этих отвердителей имеют pH в диапазоне от 3,0 до 9,0. Обработка композиционного покрытия растворами с pH более 10 приводит к растворению алюминиевого наполнителя, с pH менее 3 – малоэффек-

тивна. На поверхность образцов из стали 30ХГСА наносили суспензию на основе неорганического связующего, содержащую в качестве наполнителя порошок алюминия с дисперсностью частиц не более 10 мкм. После высыхания покрытия (за 10...20 мин) на него напылялся отверждающий раствор, после чего давали покрытию высохнуть в течение 24 ч при комнатной температуре. Для оценки эффективности предложенных растворов была определена водостойкость композиционных покрытий кипячением в дистиллированной воде в течение 2 часов образцов с нанесенным покрытием. Результаты испытаний представлены на рис. 2.

По результатам испытаний на водостойкость установлено, что лучшими отвердителями по отношению к фосфатному свя-

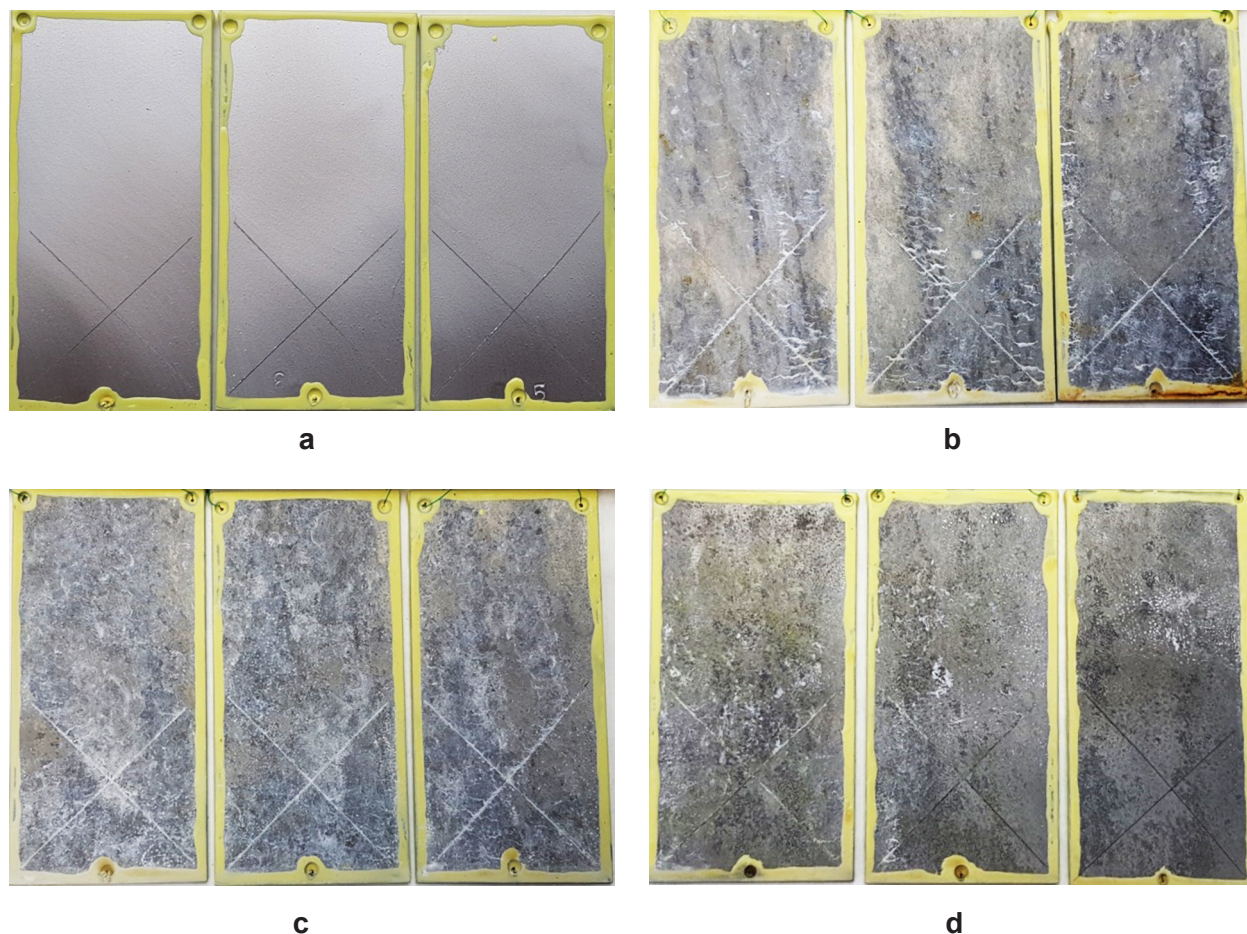


Рис. 3. Внешний вид стальных образцов с композиционным покрытием до испытаний (а) и после коррозионных испытаний в КСТ в течение 1390 ч (b, c, d). Покрытия обрабатывались раствором: b – KH_2PO_4 ; c – K_2HPO_4 ; d – $K_4P_2O_7$

Fig. 3. Appearance of steel samples with composition covering before tests (a) and after corrosion tests in salt spray chamber during 1390 h (b, c, d). Coverings were processed by solution: b – KH_2PO_4 ; c – K_2HPO_4 ; d – $K_4P_2O_7$

зующему неорганического композиционного покрытия являются одно- и двузамещённые фосфаты калия, а также пиррофосфат калия.

Последующие испытания на защитную способность проводили с покрытиями, отвержденными этими отвердителями. Перед помещением в камеру соляного тумана неорганические композиционные покрытия были прорезаны по толщине до стальной основы, как показано на *рис. 3а*. Внешний вид образцов после коррозионных испытаний представлен на *рис. 3*.

По результатам коррозионных испытаний в КСТ можно сделать вывод об эффективности применения неорганических фосфатов щелочных металлов в качестве отвердителя связующего для композиционных покрытий. Продуктов коррозии стали, а также отслаиваний, вздутий покрытия не наблюдается после 1500 ч экспозиции.

При применении в качестве отвердителя связующего пиррофосфата калия в процессе коррозионных испытаний в КСТ на поверхности образцов наблюдаются зеленоватые подтёки. Это свидетельствует о конкуренции реакций образования малорастворимого двузамещённого фосфата хрома (III) и прочного комплекса пиррофосфата хрома (III) при обработке композиционного покрытия раствором пиррофосфата калия. Пиррофосфатный комплекс хрома (III) устойчив в широком диапазоне *pH* и существующих условиях. Так как растворимость двузамещённого хрома (III) мала, то мало и количество образующегося растворимого пиррофосфатного комплекса, которое во влажной атмосфере КСТ вытекает из покрытия. Поэтому обработку композиционного покрытия раствором пиррофосфата калия можно считать неприемлемой. Композиционные покрытия, обработанные растворами одно- и двузамещённым фосфата калия, показали высокую защитную способность.

Выводы

Для отверждения неорганического композиционного покрытия вместо термической обработки возможно использовать обработку раствором одно- или двузамещённого фосфата калия. При этом неорганическое композиционное покрытие приобретает водостойкость и высокую защитную способность.

Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. – 2015. – № 1 (34). – С. 3-33. doi: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад // *Наука и жизнь*. – 2010. – № 4. – С. 2-7.
3. Фарбер В.М., Селиванова О.В., Арабей А.Б., Полухина О.Н., Маматназаров А.С. Влияние термической обработки на комплекс механических свойств сталей класса прочности К65 (Х80) // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2014. – № 8 (710). – С. 53-55.
4. Тетюева Т.В., Иоффе А.В., Выбойщик М.А., Князькин С.А., Трифонова Е.А., Зырянов А.О. Влияние модифицирования, микрорегирования и термической обработки на коррозионную стойкость и механические свойства стали 15Х5М // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2012. – № 10 (688). – С. 15-22.
5. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // *Авиационные материалы и технологии*. – 2015. – № 2. – С. 76-87. doi: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
6. Куликов В.В., Павловская Т.Г., Петрова А.П., Захаров К.Е. Подготовка поверхности алюминиевых сплавов при проведении ремонта авиационной техники с применением клеев // *Ремонт. Восстановление. Модернизация*. – 2016. – № 2. – С. 14-17.
7. Павловская Т.Г., Петрова А.П. Использование неметаллических неорганических покрытий при ремонте изделий из алюминиевых сплавов // *Сб. докл. конф. «Материалы для технических устройств и конструкций, применяемых в Арктике»*. – М.: ФГУП «ВИАМ», 2015. – С. 12-13.
8. Козлов И.А., Фомина М.А., Волков И.А., Петрова А.П. Влияние способов подготовки поверхности алюминиевой фольги под склеивание на прочность клеевых соединений в сотовых конструкциях // *Клеи. Герметики. Технологии*. – 2019. – №1. – С. 30-36.
9. Виноградов С.С., Дёмин С.А., Лещев К.А., Вдовин А.И. Восстановление противокорро-

зионной защиты, поврежденной коррозией или сваркой, на стальных конструкциях без их демонтажа // Практика противокоррозионной защиты. – 2018. – № 3(89). – С. 13-25. doi: 10.31615/j.corros.prot.2018.89.3-2.

10. Дёмин С.А., Виноградов С.С., Вдовин А.И. Паста для очистки от продуктов коррозии стали перед нанесением неорганического композиционного покрытия на стальные конструкции без их демонтажа // Практика противокоррозионной защиты. – 2019. – Т. 24, № 1. – С. 6-14. doi: 10.31615/j.corros.prot.2019.91.1-1.

11. Inorganic Coating And Bonding Composition. Pat. 3248251US; publ. Apr. 26.1966.

12. Coated Part, Coating Therefor and Method of Forming Same. Pat. 4564555 US; publ. Jan. 14.1986.

13. Coating Compositions Containing Unreacted Hexavalent Chromium, a Method of Applying and an Article. Pat. 4975330 US; publ. Dec. 4. 1990.

14. Environmentally Friendly Coating Compositions, Bonding Solution, and Coated Parts. Pat. 5652064 US; publ. Jul. 29, 1997.

15. Phosphate Bonding Composition. Pat. 5968240 US; publ. Oct. 19.1999.

16. Phosphate Bonded Aluminum Coatings. Pat. 6074464 US; publ. Jun. 13.2000.

17. Chromate-free Phosphate Bonding Composition. Pat. 6368394 US; publ. Apr. 09.2002.

18. Corrosion Resistant Coating System and Method. Pat. 6613452 US; publ. Sent. 02.2003.

19. Higt Temperature Resistant Coating Composition. Pat. 2009/0246389 A1 US; publ. Nov. 01.2009.

20. Higt Temperature Resistant Coating Composition. Pat. 2010/0288158 A1 US; publ. Nov. 18.2010.

21. Состав для получения защитного покрытия на стальных деталях // Патент 2480534 Рос. Федерация. Заявл. 27.01.2012. Оpubл. 27.04.2013.

22. Способ нанесения защитного покрытия на стальные детали // Патент 2510716 Рос. Федерация. Заявл. 25.07.2012. Оpubл. 10.04.2014.

23. Виноградов С.С., Дёмин С.А., Кириллова О.Г. Электрохимическая защита от

коррозии с помощью неорганического композиционного покрытия системы алюминий–фосфаты // Авиационные материалы и технологии. – 2016. – № S2 (44). – С. 28-38. doi: 10.18577/2071-9140-2016-0-S2-28-38.

24. Виноградов С.С., Дёмин С.А., Балахонов С.В., Кириллова О.Г. Неорганические композиционные покрытия – перспективное направление в области защиты от коррозии углеродистых сталей // Авиационные материалы и технологии. – 2016. – № 2 (41). – С. 76-87. doi: 10.18577/2071-9140-2016-0-2-76-87.

25. Каблов Е.Н., Никифоров А.А., Дёмин С.А., Чесноков Д.В., Виноградов С.С. Перспективные покрытия для защиты от коррозии углеродистых сталей // Сталь. – 2016. – № 6. – С. 70-81.

26. Продан Е.А., Продан Л.И., Ермоленко Н.Ф. Триполифосфаты и их применение. – Минск: Наука и техника, 1969. – 536 с.

References

1. Kablov, E. N. (2015). Innovative developments of FGUP "VIAM" GNC RF on the implementation of "Strategic directions for the development of materials and technologies for their processing for the period until 2030". *Aviation materials and technologies* (1), 3-33. doi: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

2. Kablov, E. N. (2010). Sixth technological mode. *Science and Life* (4), 2-7.

3. Farber, V. M., Selivanova, O. V., Arabey, A. B., Polukhina, O. N. & Mamatnazarov, A. S. (2014). The influence of heat treatment on the complex of mechanical properties of steels of strength class K65 (X80). *Metallurgy and heat treatment of metals*, (8), 53-55.

4. Tetyueva, T. V., Ioffe, A. V., Knocker, M. A., Knyazkin, S. A., Trifonova, E. A., & Zyryanov, A. O. (2012). The effect of modification, microalloying and heat treatment on the corrosion resistance and mechanical properties of steel 15X5M. *Metallurgy and heat treatment of metals*, (10), 15-22.

5. Kablov, E. N., Startsev, O. V., & Medvedev, I. M. (2015). A review of foreign experience in corrosion research and corrosion protection. *Aviation Materials and Technologies*, (2), 76-87. doi: 10.18577 / 2071-9140-2015-0-2-76-87.

6. Kulikov, V. V., Pavlovskaya, T. G., Petrova, A. P., & Zakharov, K. E. (2016). Surface preparation of aluminum alloys during

the repair of aircraft using adhesives. *Repairs. Recovery. Modernization*, (2), 14-17.

7. Pavlovskaya, T. G., Petrova, A. P. (2015). The use of non-metallic inorganic coatings in the repair of aluminum alloy products. *Materials for technical devices and structures used in the Arctic*. Moscow: VIAM, 12-13.

8. Kozlov, I. A., Fomina, M. A., Volkov, I. A., & Petrova, A. P. (2019). The influence of methods for preparing the surface of aluminum foil for gluing on the strength of adhesive joints in honeycomb structures. *Adhesives. Sealant. Technologies*, (1), 30-36.

9. Vinogradov, S. S., Dyomin, S. A., Leshchev, K. A., & Vdovin, A. I. (2018). Restoring corrosion protection damaged by corrosion or welding on steel structures without dismantling them. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, (3), 13-25. doi: 10.31615 / j.corros.prot.2018.89.3-2.

10. Dyomin, S. A., Vinogradov, S. S., & Vdovin, A. I. (2019). Paste for cleaning steel corrosion products before applying an inorganic composite coating to steel structures without dismantling them. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 24(1), 6-14. doi: 10.31615 / j.corros.prot.2019.91.1-1.

11. Inorganic Coating And Bonding Composition. Pat. 3248251 US; publ. Apr. 26.1966.

12. Coated Part, Coating Therefor and Method of Forming Same. Pat. 4564555 US; publ. Jan. 14.1986.

13. Coating Compositions Containing Unreacted Hexavalent Chromium, a Method of Applying and an Article. Pat. 4975330 US; publ. Dec. 4. 1990.

14. Environmentally Friendly Coating Compositions, Bonding Solution, and Coated Parts. Pat. 5652064 US; publ. Jul. 29, 1997.

15. Phosphate Bonding Composition. Pat.

5968240 US; publ. Oct. 19.1999.

16. Phosphate Bonded Aluminum Coatings. Pat. 6074464 US; publ. Jun. 13.2000.

17. Chromate-free Phosphate Bonding Composition. Pat. 6368394 US; publ. Apr. 09.2002.

18. Corrosion Resistant Coating System and Method. Pat. 6613452 US; publ. Sent. 02.2003.

19. Higt Temperature Resistant Coating Composition. Pat. 2009/0246389 A1 US; publ. Nov.01.2009.

20. Higt Temperature Resistant Coating Composition. Pat. 2010/0288158 A1 US; publ. Nov.18.2010.

21. Composition for obtaining a protective coating on steel parts. Pat. 2480534 RUS. Federation; publ. Apr.27.2013.

22. The method of applying a protective coating to steel parts. Pat. 2510716 Rus. Federation; publ. Apr.10.2014.

23. Vinogradov, S. S., Demin, S. A., & Kirillova, O. G. (2016). Electrochemical corrosion protection using an inorganic composite coating of the aluminum – phosphate system. *Aviation Materials and Technologies*, (S2), 28-38. doi: 10.18577 / 2071-9140-2016-0-S2-28-38.

24. Vinogradov, S.S., Demin, S.A., Balakhonov, S.V., & Kirillova, O. G. (2016). Inorganic composite coatings - a promising area in the field of protection against carbon steel corrosion. *Aviation materials and technologies*, (2), 76-87. doi: 10.18577 / 2071-9140-2016-0-2-76-87.

25. Kablov, E. N., Nikiforov, A. A., Demin, S. A., Chesnokov, D. V., & Vinogradov, S. S. (2016). Promising coatings for corrosion protection of carbon steels. *Steel*, (6), 70-81.

26. Prodan, E. A., Prodan, L. I., & Ermolenko, N. F. (1969). *Tripolyphosphates and their use*. Minsk: Science and Technology.

Информация об авторах

Демин Семен Анатольевич, инженер 1 категории, ФГУП «ВИАМ», г. Москва, Российская Федерация

Петрова Алефтина Петровна, д.т.н., профессор, гл.н.с., ФГУП «ВИАМ», г. Москва, Российская Федерация

Information about authors

Semen A. Demin, engineer, FSUE «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials», Moscow, Russian Federation

Aleffina P. Petrova, Doctor of Technical Sciences, Professor, principal researcher, FSUE «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials», Moscow, Russian Federation



МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ

MATERIALS AND EQUIPMENT FOR CORROSION PROTECTION

doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.96.2-4.

Комбинированный ингибитор для нефтегазовой промышленности

М.Б. Адыгезалова✉

Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности,
Азербайджан, AZ 1010, г. Баку, пр-т Азадлыг, д. 16/211

e-mail: mehpareadigozelova@yahoo.com

Аннотация. Гравиметрическим методом изучена ингибирующая эффективность комбинированного ингибитора сероводородной и углекислотной коррозии стали Ст3 в модельной пластовой воде МІ. Коррозионные испытания проведены в герметичных сосудах емкостью 0,5 л на образцах стали Ст3 размером 30x20x1 мм. Как multifunctional комбинированный ингибитор использовалась госсипольная смола+МАРЗА. В качестве растворителя были использованы дизельное топливо и керосин. Установлено, что защитный эффект от применения multifunctional комбинированного ингибитора в пластовой воде с нефтью, содержащей сероводород и углекислый газ с использованием керосина как растворителя, колеблется в пределах 75...96, а дизельного топлива – 80...100.

Комбинированный ингибитор позволяет достичь в среде МІ, содержащей сероводород и углекислый газ, в процессе суточных испытаний скорости коррозии стали порядка 0,04 г/м²·ч лишь в концентрации не менее 70 мг/л. Однако с ростом продолжительности испытаний на порядок подобная скорость коррозии наблюдается уже при концентрации ингибитора 50 мг/л. Это же характерно для углекислотной среды и сероводородно-углекислотных растворов.

Ключевые слова: имитат, сероводород, углекислый газ, поляризационное сопротивление, электрохимическая импедансная спектроскопия, пластичность стали, твердофазная диффузия, торможение, водород.

Для цитирования: Адыгезалова М.Б. Комбинированный ингибитор для нефтегазовой промышленности // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 2. – С. 34-44. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.96.2-4.

Статья получена: 24.06.2019, опубликована 01.06.2020.

Research universal combined inhibitor for the oil and gas industry

M. B. Adygezalova✉

Azerbaijan State University of Oil and Industry.
16/21, Azadliq av., AZ 1010, Baku, Azerbaijan

e-mail: mehpareadigozelova@yahoo.com

Abstract. Using the gravimetric method, the inhibitory efficiency of the combined inhibitor with respect to hydrogen sulfide and carbon dioxide corrosion of St3 steel in model produced water MI was studied. Corrosion tests were carried out in 0,5 liter sealed vessels on St3 samples of size 30x20x1.

Gossypol resin + MARZA was used as a multifunctional combined inhibitor. Diesel fuel and kerosene were used as solvent. It has been established that the protective effect of using a multi-functional combined inhibitor in formation water with oil containing hydrogen sulfide and carbon dioxide using kerosene as a solvent ranges from 75 to 96 and for diesel as 80 to 100.

The combined inhibitor allows to achieve in the MI medium containing hydrogen sulfide and carbon dioxide in the process of daily testing the corrosion rate of steel is about 0,04 g/m²·h. only in a concentration of not less than 70 mg/l. However, with an increase in the duration of the test by an order of magnitude, a similar corrosion rate is observed already at an inhibitor concentration of 50 mg/l. The same is characteristic of carbon dioxide and hydrogen sulfide - carbon dioxide solutions.

Keywords: imitation, hydrogen sulfide, carbon dioxide, polarization resistance, electrochemical impedance spectroscopy, steel ductility, solid-phase diffusion, inhibition, hydrogen.

For citation: Adygezalova, M. B. (2020). Research universal combined inhibitor for the oil and gas industry. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(2), 34-44. doi:10.31615/j.corros.prot.2020.96.2-4.

Received: June 24, 2019. Published: June 01, 2020.

Введение

Коррозионные разрушения нефтепромыслового оборудования определяются

физико-химическими свойствами водного и углеводородного компонентов системы, их составом, количественным соотношением,

наличием растворенных газов (сероводорода, углекислого газа, кислорода и т.д.). При больших скоростях движения потока, обеспечивающих интенсивное перемешивание фаз, образуется эмульсионная система типа масло в воде или вода в масле. При их отстаивании происходит разделение на две несмешивающиеся фазы. Во всех случаях коррозионной средой является вода [1, 2].

Наиболее распространенными и проблемными сейчас для нефтяной промышленности являются: углекислотная коррозия, сероводородная коррозия, биологическая коррозия, водородное охрупчивание и др. [1-4].

Значительная часть коррозионных разрушений металлов во многих природных и производственных средах – результат биологической коррозии. Опасность бактериальной коррозии состоит в том, что бактерии быстро размножаются и легко приспосабливаются к изменениям физических, химических и биологических условий среды. Среди образующихся бактерий наибольшей агрессией по отношению к металлическим конструкциям обладают сульфатредуцирующие бактерии (СРБ), которые являются продуцентами коррозионных агентов (сероводорода). Реакция сероводорода с металлом приводит к образованию сульфида железа и накоплению его на внутренней поверхности труб и другого оборудования [5].

Активный рост сульфатредуцирующих бактерий приводит к резкому увеличению скорости коррозии (примерно в 24 раза), а наличие застойных зон – к добавочному усилению активности сульфатредуцирующих бактерий, то есть к увеличению скорости локальной коррозии.

Микробиологическая коррозия наносит огромный ущерб народному хозяйству страны. Чрезвычайно значимы и обусловленные ею потери в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности. Согласно данным экспертиз, подавляющее количество случаев коррозионного поражения нефтепромыслового оборудования обусловлено воздействием микробиологического фактора. Проблема остается чрезвычайно острой и до сих пор.

Одним из наиболее эффективных методов борьбы с этим видом коррозионного разрушения конструкционных материалов

является использование ингибиторной защиты с применением универсальных замедлителей подобного процесса.

Универсализм ингибиторов характеризуется тем, что они не только снижают общую скорость коррозии и уровень локального поражения материалов, но и являются эффективными бактерицидами, прежде всего по отношению к сульфатредуцирующим бактериям. Такие добавки, уже в молях концентрации, позволяют не только эффективно бороться собственно с коррозией металлического оборудования, но и с его наводороживанием [6].

Твердые и прочные металлы, обладающие незначительной пластичностью, при достижении критической величины напряжений мгновенно хрупко разрушаются. Мягкие и пластичные стали начинают постепенно расслаиваться. При достижении определенных размеров эти локальные расслоения могут соединяться, образуя полости большого объема, лежащие в одной плоскости, либо ступенчатые, располагающиеся одна над другой. При развитии расслоения в мягких сталях на небольшой глубине от поверхности образуются водородные пузыри – «блистеры». В [7] проведена теоретическая оценка величины разрушающих давлений водорода. Полученные величины лежат в интервале 150...200 кгс/см².

В [8] исследован процесс наводороживания сталей 70C2XA и Ст3 в сероводородсодержащих средах. Отмечается, что сталь Ст3 менее подвержена коррозионному разрушению, чем сталь 70C2XA. Установлено, что углекислый газ не увеличивает количество поглощаемого сталью водорода, но снижает защитные свойства ингибиторов. Абсорбция водорода сталью происходит одинаково эффективно как в водной, так и в парогазовой фазе. В качестве ингибиторов предложены основания Шиффа и композиции на их основе. Указанные составы замедляют коррозию и наводороживание стали в водной и парогазовой фазах эффективнее, чем промышленные ингибиторы, что объясняется их способностью прочно адсорбироваться на стали и замедлять сопряженные электродные процессы.

Авторами в [9] детально исследовано влияние углекислого газа на водородное

охрупчивание и сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением в кислых средах при $pH = 4,5$ с различным парциальным давлением сероводорода. Обнаружено значительное увеличение проникновения водорода в сталь при совместном присутствии в среде H_2S и CO_2 . Влияние углекислого газа снижается при высоких концентрациях сероводорода.

Таким образом, приведенный анализ литературных источников показывает, что, несмотря на широчайший ассортимент ингибиторов коррозии отечественного и зарубежного производства, представленных на рынке, проблема защиты металлического оборудования газо- и нефтепромыслов продолжает оставаться актуальной.

Надёжная эксплуатация металлических конструкций связана с необходимостью продления срока их службы посредством защиты от коррозии. Ранее были проведены и в настоящее время широким фронтом ведутся теоретические и практические исследования в этой области. Существует много разнообразных методов торможения коррозионного разрушения металлоконструкций:

а) защитные покрытия (на органической и неорганической основе, металлические);

б) электрохимическая защита (катодная, анодная, протекторная и др.);

в) рациональное конструирование и эксплуатация металлических сооружений и деталей;

с) применение для конструкции металлических материалов повышенной коррозионной стойкости;

д) обработка коррозионной среды (применение ингибиторов, нейтрализация и обескислороживание) [10].

Опыт борьбы с коррозией свидетельствует о том, что надёжная работа технологического оборудования может быть обеспечена путем применения ингибиторов [11]. При этом, в сравнении с другими методами противокоррозионной защиты, технологии ингибирования агрессивных сред отличаются относительной простотой и не требуют привлечения существенных материально-технических затрат.

Добавление замедлителя в незначительных концентрациях в коррозионную среду уменьшает скорость коррозионного

процесса или даже практически полностью его подавляет [12]. Несмотря на значительные успехи в этом направлении, и сегодня не решены многие проблемы, связанные с доступностью добавок, стоимостью, экологической чистотой и др. До настоящего времени ведется интенсивная разработка новых ингибиторов, и эти исследования будут продолжаться [12,13].

Одно из основных требований, предъявляемых к ингибиторам – полифункциональность. Они должны не только снижать скорость общей коррозии, но и замедлять наводороживание металла в сероводородсодержащих, углекислотных и комбинированных средах, сохраняя тем самым механические свойства материалов металлических конструкций, обладать достаточной бактерицидной способностью и защитной эффективностью в двухфазных системах водных растворов углеводородов за счет удовлетворительных коэффициентов распределения добавок. Сегодня подобные работы проводятся достаточно интенсивно, что обуславливает наличие широкой номенклатуры замедлителей. Однако данные по универсальности их действия крайне ограничены.

Целью данной работы явилось установление влияния многофункционального комбинированного ингибитора на скорость коррозии стали в средах, содержащих сероводород, углекислый газ отдельно и совместно.

Методика эксперимента

Коррозионные испытания проводились на образцах стали Ст3 (табл. 1).

Образцы стали Ст3 размерами 30x20x1 мм зачищались наждачной бумагой различной дисперсности до блестящей поверхности. После этого образцы тщательно промывали в воде и ацетоне. После обезжиривания последующие операции с образцами проводились с помощью пинцета или фильтровальной бумаги.

Для активации поверхности образца он погружался на одну минуту в раствор 15 %-ной соляной кислоты, затем тщательно промывался проточной и дистиллированной водой, высушивался фильтровальной бумагой, упаковывался в нее, выдерживался в эксикаторе

Таблица 1. Химический состав стали Ст3 (%)

Table 1. The chemical composition of St3 (%)

Марка / Grade	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Fe
Ст3 / St3	0,2	0,5	0,15	0,04	0,05	0,30	0,20	0,20	98,36

с влагопоглотителем в течение 24 часов и взвешивался на аналитических весах с погрешностью не более 0,0001 г [14, 15].

Коррозионные испытания проводились гравиметрическим методом [16] в имитате пластовой воды МІ состава г/л: $NaCl$ – 17, $NaHCO_3$ – 0,8, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ – 0,2, $CaCl_2$ – 0,2.

Высокоминерализованные среды насыщались сероводородным и углекислым газом отдельно и совместно.

Растворы насыщались углекислым газом из баллона высокого давления до 1 избыточной атмосферы. Давление в сосудах контролировали манометрически.

Сероводород получали непосредственно в фоновой среде путем введения эквивалентного количества сульфида натрия и соляной кислоты. Концентрацию сероводорода контролировали методом обратного йодометрического титрования [17].

Коррозионные испытания были проведены в герметичных сосудах объемом 1 л на образцах стали размером 30x20x1 мм продолжительностью 24 часа.

В опытах с избыточным давлением углекислого газа использовались пластмассовые сосуды объемом 0,5 л, оборудованные герметичными крышками с ниппельными клапанами и держателями для крепления стальных образцов.

Скорость коррозии рассчитывали по формуле (1):

$$K = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}, \quad (1)$$

где Δm – разность масс образцов до/после экспозиции,

S – площадь поверхности образцов,

τ – время экспозиции.

Коэффициент торможения вычисляли по формуле (2):

$$\gamma = \frac{K_0}{K_{ing}}, \quad (2)$$

где K_0 – скорость коррозии образца в отсут-

ствии ингибитора;

K_{ing} – скорость коррозии образца в присутствии ингибитора (г/м²·ч).

Защитная эффективность ингибитора рассчитывалась по формуле (3):

$$Z = \frac{K_0 - K}{K_0} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где K_0 и K соответственно скорости коррозии в неингибируемых и ингибируемых растворах.

Проницаемость коррозии вычисляли по формуле (4):

$$\Pi_k = 1,12 \cdot K_0. \quad (4)$$

При лабораторном исследовании, в качестве ингибитора, исследовали МАРЗА и госсипольную смолу.

Точный химический состав МАРЗА не раскрывается производителями, поэтому при проведении эксперимента ограничились только условным названием.

МАРЗА – это органическое химическое вещество, в молекулярный состав которого входит атом углерода, водорода, кислорода и т.д. В молекуле МАРЗА имеется тройная ковалентная связь.

Госсипольная смола – это ингибитор растительного происхождения. Она выделяется как промежуточный продукт при производстве хлопкового масла [18]. В табл. 2 приведены физико-химические параметры госсипольной смолы [18].

Из табл. 3 видно, что температура замерзания госсипольной смолы – 301 К. Для понижения температуры замерзания в качестве растворителя применяются дизельное топливо и керосин. Результаты экспериментов показаны в табл. 3 [18].

Как видно из табл. 3, при увеличении количества растворителя уменьшается температура замерзания госсипольной смолы.

Таблица 2. Физико-химические параметры госсипольной смолы
Table 2. Physico-chemical parameters of gossypol resin

№	Состав и свойства реагента / Composition and properties of the reagent	Показатели / Indicators
1	Азотсодержащие соединения, % / Nitrogen-containing compounds, %	10...12
2	Продукты разложений и окислений / Decomposition and oxidation products	35...40
3	Цвет / Color	от темно-коричневого до черного / from dark brown to black
4	Запах / Smell	со специфическим запахом масла / with a specific smell of oil
5	Молекулярная масса (а.е.) / Molecular weight (a.e.)	290...300
6	Плотность, кг/см ³ / Density, kg/cm ³	0,8600
7	Число колебаний d_4^{20} / Number of vibrations	1,4100
8	Кислотность (KOH, мг) / Acidity (KOH, mg)	50
9	Температура замерзания, К / Freezing point, K	301
10	Влажность, % / Humidity, %	0,4...1,0
11	Температура воспламенения, К / Ignition temperature, K	435
12	Растворимость / Dissolution а) в углеводороде / in the hydrocarbon б) в воде / in the water	а) Хорошая / Well б) Слабая / Weakly

**Таблица 3. Температура замерзания госсипольной смолы
при различных концентрациях**

Table 3. Freezing point of gossypol resin at various concentrations

№	Растворитель / Solvent	Соотношение реагента с растворителем / The ratio of the reagent with the solvent	Температура замерзания, °С / Freezing point, °C
1	Дизельное топливо / Diesel fuel	1:1	-14
		1:2	-16
		1:3	-18
2	Керосин / Kerosene	1:1	-15
		1:2	-18
		1:3	-25

Наилучший эффект достигался при соотношении 1:3 реагента с керосиновым растворителем.

Исследования скорости массопереноса водорода проводились при комнатной температуре по методике [19]. Использовалась впервые предложенная автором двухкамерная ячейка, разделенная стальной мембраной толщиной 0,3 мм и площадью 3,63 см². В поляризационную часть ячейки вводился рабочий раствор, в диффузионную – точно фиксированный объем титрованного 0,01 N раствора перманганата калия (40 мл).

Продолжительность опытов составляла 2 часа при потенциале коррозии.

Количество протифундированного через мембрану водорода пересчитывали на электрические единицы (i_H). Для количественной оценки действия ингибиторов был использован коэффициент твердофазной диффузии (5):

$$\gamma_H = i_{0,H} / i_H, \quad (5)$$

где $i_{0,H}$ и i_H – соответственно потоки диффузии водорода в неингибированном и ингибированном растворах ($\gamma_H > 1$ – торможение процесса, $\gamma_H < 1$ – стимулирование процесса; $\gamma_H = 0$ – эффект отсутствует).

Результаты и их обсуждение

Гравиметрические испытания. При введении комбинированного ингибитора в исследуемые растворы во всех случаях наблюдается снижение скорости коррозии и рост защитного эффекта с увеличением его концентрации. С увеличением продолжительности эксперимента скорость коррозии снижается как в ингибированных, так и в неингибированных растворах, что наблюдалось и в работах [19-24]. В последнем случае это свидетельствует о защитном действии формирующейся на поверхности электрода пленки продуктов коррозии, экранирующих поверхность металла.

Наиболее значительное понижение скорости коррозии в средах, содержащих серо-

Таблица 4. Скорость коррозии стали Ст3 и защитный эффект комбинированного ингибитора (госсипольная смола (ГС) + МАРЗА) в среде МІ, содержащей H_2S (400 мг/л) и CO_2 (1 атм.) (растворитель – дизельное топливо). Продолжительность эксперимента 24 часа

Table 4. The corrosion rate of St 3 steel and the protective effect of the combined inhibitor (gossypol resin (HS) + MARZA) in MI medium containing H_2S (400 mg/l) and CO_2 (1 atm.) (solvent – diesel fuel). The duration of the experiment is 24 hours

№	Состав реагента / Composition of reagent	Концентрация реагента, мг/л / Reagent concentration, mg/l	Среда / Media	K , г/м ² ·ч / K , g/m ² ·h	γ	Π_K	Z , %
1	2	3	4	5	6	7	8
1	ГС+МАРЗА (1:1) / GR+MARZA	0,00	H_2S	4,80	-	-	-
		50		0,960	5,0	1,075	80
		70		0,624	7,69	0,699	80
		100		0,096	50	0,107	98
2	ГС+МАРЗА (1:1) / GR+MARZA	0,00	CO_2	4,48	-	-	-
		50		1,075	4,17	1,204	76
		70		0,672	6,67	0,752	85
		100		0,179	25,02	0,200	96
3	ГС+МАРЗА (1:1) / GR+MARZA	0,00	H_2S + CO_2	4,12	-	-	-
		50		0,535	7,70	0,599	87
		70		0,164	25,12	0,183	96
		100		0,000	0,000	0,000	100

водород или углекислый газ, наблюдается в течение первого часа после начала эксперимента. Видимо, в этот период формирование карбонатных и полисульфидных поверхностных пленок, обладающих защитной способностью, происходит наиболее интенсивно. Введение исследуемого комбинированного ингибитора также приводит к снижению скорости коррозии.

Скорости коррозии стали выше в растворах, содержащих одновременно H_2S и CO_2 , чем в присутствии только H_2S в той же концентрации. Очевидно, это обусловлено подкислением среды в присутствии углекислого газа.

Результаты исследования влияния комбинированного ингибитора (госсипольная смола + MAP3A) приведены в табл. 4 и 5.

Как видно из приведенных данных, комбинированный ингибитор эффективно защищает металл от коррозии в пластовой воде с нефтью, содержащей сероводород и углекислый газ. Защитный эффект (Z , %) от применения комбинированного ингибитора в

агрессивной среде при использовании керосина как растворителя колеблется в пределах 75...99, а дизельного топлива – 80...100.

При исследовании диффузии водорода через стальную мембрану (табл. 6) подтверждены известные данные [25] о стимулирующем действии сероводорода. Комбинированный ингибитор наиболее эффективно замедляет диффузию водорода в среде МІ без добавок, при введении H_2S и CO_2 совместно и отдельно, γ_H становится значительно ниже. Комбинированный ингибитор, наоборот, более эффективно снижает поток диффузии водорода в присутствии добавок сероводорода и углекислого газа.

Целесообразно сопоставить эффект диффузии водорода через стальную мембрану с сохранением пластичности стали в ингибированных растворах. Величины коэффициента β , приведенные в табл. 7, свидетельствуют о том, что комбинированный ингибитор способствует улучшению пластичных свойств стали по сравнению с неингибированными растворами.

Таблица 5. Скорость коррозии стали Ст3 и защитный эффект комбинированного ингибитора (госсипольная смола (ГС) + MAP3A) в среде МІ, содержащей H_2S (400 мг/л) и CO_2 (1 атм) (растворитель – керосин).

Продолжительность эксперимента 24 часа

Table 5. The corrosion rate of St 3 steel and the protective effect of the combined inhibitor (gossypol resin (HS) + MARZA) in МІ medium containing H_2S (400 mg/l) and CO_2 (1 atm) (Solvent – kerosene). The duration of the experiment is 24 hours

№	Состав реагента / Composition of reagent	Концентрация реагента, мг/л / Reagent concentration, mg/l	Среда / Media	K , г/м ² ·ч / K , g/m ² ·h	γ	Π_K	Z , %
1	2	3	4	5	6	7	8
1	ГС+МАРЗА (1:1) / GR+MARZA	0,00	H_2S	4,80	-	-	-
		50		1,20	4,0	1,344	75
		70		0,672	7,14	0,752	86
		100		0,144	33,33	0,161	97
2	ГС+МАРЗА (1:1) / GR+MARZA	0,00	CO_2	4,48	-	-	-
		50		1,344	3,33	1,505	70
		70		0,806	5,56	0,902	82
		100		0,268	16,71	0,300	94
3	ГС+МАРЗА (1:1) / GR+MARZA	0,00	H_2S + CO_2	4,12	-	-	-
		50		0,659	6,25	0,738	84
		70		0,370	11,14	0,414	91
		100		0,041	100,5	0,046	99

**Таблица 6. Коэффициент торможения диффузии водорода
через стальную мембрану исследуемым комбинированным ингибитором
по данным двухчасовых испытаний**

**Table 6. The coefficient of inhibition of hydrogen diffusion through the steel membrane
by the investigated combined inhibitor served two-hour tests**

$C_{инг}$, мг/л / $C_{инг}$, mg/l	γ_H в среде МІ / γ_H in media MI			
	Без добавок / Without additives	H_2S , 400 мг/л / H_2S , 400 mg/l	CO_2 , 10^5 Па / CO_2 , 10^5 Pa	H_2S+CO_2
3,0	2,3	2,5	3,9	2,4
5,0	2,7	2,7	6,0	4,4
7,0	6,2	10,1	8,7	10,3
10,0	14,2	15,4	13,9	12,0

**Таблица 7. Влияние комбинированного ингибитора на коэффициент повышения
пластичности стали Ст3 по сравнению с неингибированными растворами
по данным суточных испытаний в исследуемых средах**

**Table 7. The effect of the combined inhibitor on the coefficient of plasticity increase
of steel St3 in comparison with non-inhibited solutions according to daily tests in the
studied environments**

$C_{инг}$, мг/л / $C_{инг}$, mg/l	H_2S , 400 мг/л / H_2S , 400 mg/l	CO_2 , 10^5 Па / CO_2 , 10^5 Pa	H_2S+CO_2
3,0	28	44	25
5,0	25	40	22
7,0	23	38	19
10,0	8	36	12

Присутствие углекислого газа с сероводородом несколько снижает наблюдаемый эффект. При концентрации 100 мг/л комбинированный ингибитор весьма эффективно работает в присутствии CO_2 , а введение, помимо этого, H_2S заметно ухудшает картину. Приведенные данные свидетельствуют о существовании корреляции между торможением проникновения H_2 в металл и сохранением его пластических свойств в присутствии ингибитора, как это показано в [25, 26].

Выводы

1. Впервые методами гравиметрических испытаний были исследованы защитные свойства многофункционального комбинированного ингибитора в средах, содержащих сероводород, углекислый газ отдельно и совместно, имитирующих пластовые воды нефтяных месторождений.

2. Установлено, что защитный эффект от применения комбинированного ингиби-

тора в средах содержащих сероводород, углекислый газ отдельно и совместно при использовании керосина как растворителя колеблется в пределах 75...99, а для дизельного топлива – 89...100.

Исследуемый комбинированный ингибитор вызывает торможение диффузии водорода в стали Ст3 в среде МІ, насыщенной H_2S и CO_2 отдельно и совместно, а также способствует сохранению пластических свойств стали Ст3 после экспозиции в растворах по сравнению с неингибированными средами.

Литература

1. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии / Под. ред. И.В. Семеновой. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.
2. Плотникова М.Д., Шеин А.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2013. – Т. 56, № 3. – С. 35-40.
3. Меньшиков И.А., Шеин А.Б. Защита

от коррозии малоуглеродистой стали в кислых средах ингибиторами серии СОЛИНГ // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2016. – Т. 59, № 2. – С. 70-73. doi: 10.6060/tcct.20165902.5265.

4. Меньшиков И.А., Шеин А.Б. Защитные свойства ингибиторов серии СОЛИНГ в кислых сероводородсодержащих средах // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2018. – Т. 61, № 7. – С. 91-98. doi: 10.6060/ivkkt.20186107.5703.

5. Morris W., Foster Rase, Ethnicity and Genomics Social Classifications as Proxies of Biological Heterogeneity Genome Res / W.Morris and R.Richard // Microbiol. – 2002. – V. 12. – P. 844-850. doi: 10.1101/gr.99202.

6. Дубинская Е.В., Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Ингибиторная защита стали в сероводородных средах // Вестник ТГУ. – 2013. – Т.18, № 5. – С. 2814-2822.

7. Киченко А.Б. О воздействии водорода на сталь при сероводородной коррозии и приближенной оценке величины давления водорода, вызывающего повреждение мягких сталей путем ВИР // Практика противокоррозионной защиты. – 2003. – № 3. – С. 28-37.

8. Plennevaux C. Contribution of CO₂ on hydrogen evolution and hydrogen permeation in low alloy steels exposed to H₂S environment // Electrochemistry Communications. – 2013. – № 26. – P. 17-20.

9. Нащекина Я.Р. Исследование состояния поверхности стали методом ФЭП при ингибировании коррозии в средах, содержащих H₂S // Химия и химическая технология. – 2005. – Т. 48, № 1. – С.112-115.

10. Современные методы исследования и предупреждения коррозионных разрушений: Тезисы докладов / Отв. ред. С.М. Решетников, Л.Л. Макарова. – Ижевск: издательский дом «Удмуртский университет», 2001. – 140 с.

11. Современные методы исследования и предупреждения коррозионных разрушений: Материалы четвертой международной школы-семинара / Отв. ред. С.М. Решетников, Л.Л. Макарова. – Ижевск: издательский дом «Удмуртский университет», 2003. – 132 с.

12. Кузнецов Ю.И., Андреев Н.Н. // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 9. – С. 18-23.

13. Андреев Н.Н., Ибатуллин Ю.И., Куз-

нецов Ю.И., Олейник С.В. // Защита металлов. – 2000. – Т. 36, № 3. – С. 266-270.

14. Гурбанов Г.Р., Адыгезалова М.Б., Маммадлы С.М. Исследование защитных свойств универсального ингибитора коррозии для нефтегазовой промышленности // Практика противокоррозионной защиты. – 2019. – Т. 24, № 1. – С. 29-48. doi:10.31615/j.corros.prot.2019.91.1-3.

15. Цыганкова Л.Е. Ингибирование коррозии и наводороживания углеродистой стали в H₂S и CO₂ - содержащей среде // Коррозия: материалы, защита. – 2008. – № 2. – С. 26-30.

16. Цыганкова Л.Е., Ким Я.Р., Кичигин В.И., Вигдорович В.И. Исследование ингибирования коррозии и проникновение водорода в сталь в имитатах пластовых вод // Практика противокоррозионной защиты. – 2005. – № 4 (38). – С. 29-38.

17. Мираламов Г.Ф., Гурбанова Г.Р., Маммадлы С.М., Гасымзада А.В. Лабораторные исследования нового ингибитора для предотвращения коррозии нефтепромыслового оборудования // Вестник Азербайджанской Инженерной Академии. – 2019. – Т. 11, № 1. – С. 61-70.

18. Гурбанов Г.Р., Абдуллаева З.А. Исследование многофункционального комбинированного ингибитора для нефтегазовой промышленности // Практика противокоррозионной защиты. – 2018. – № 2. – С. 16-20.

19. Кардаш Н.В. Методика определения водорода, диффундирующего через стальную мембрану / Н.В. Кардаш, В.В. Батраков // Защита металлов. – 1995. – Т. 31. – С. 441-444.

20. Цыганкова Л.Е., Кичигин В.И., Протасов А.С. Исследование адсорбции ингибитора коррозии и симуляторы наводороживания стали методом импедансной спектроскопии // Коррозия: материалы, защита. – 2010. – № 11. – С. 21-28.

21. Цыганкова Л.Е., Иванишенков С.С., Кичигин В.И. Изучение ингибирования коррозии углеродистой стали и имитате пластовой воды методом импедансной спектроскопии // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2006. – Т. 8, № 2. – С. 105-111.

22. Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I., Kuznetsova E.G., Kichigin V.I. Inhibition of carbon steel corrosion in media with H₂S studied by impedance spectroscopy method // Surface and Interface Analysis. – 2008. – Т. 40, № 3-4.

– С. 303-306.

23. Кардаш Н.В. Методика определения водорода, диффундирующего через стальную мембрану // Защита металлов. – 1995. – Т. 31. – С. 441-444.

24. Цыганкова Л.Е., Можаров А.В., Иванниченко С.С., Косьяненко Е.С., Болдырев А.В. Антиккоррозионная защита стали продуктами полимеризации аминоксидов в углекислотных и сероводородных средах // Практика противокоррозионной защиты. – 2003. – № 2. – С. 25-29.

25. Цыганкова Л.Е., Кузнецова Е.Г. Противокоррозионная защита углеродистой стали в имитате пластовой воды в присутствии H_2S и CO_2 // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. – 2007. – Т. 12, № 5. – С. 585-589.

26. Вигдорович В.И., Федоров В.А., Аленикин А.В. Влияние пиридиновых оснований на диффузию водорода через мембрану и разрушение углеродистой стали при растяжении и изгибе в условиях сероводородной коррозии // Химия и химическая технология. – 2006. – Т. 49, № 1. – С. 91-93.

References

1. Semenova, I. V., Florianovich, G. M., & Khoroshilov, A. V. (2002). *Corrosion and corrosion protection*. Moscow: FIZMATLIT.

2. Plotnikova, M. D., Shein, A. B. (2013). *Izv. universities. Chemistry and chemical technology*, 56(3), 35-40.

3. Menshikov, I. A., Shein, A. B. (2016). Corrosion protection against slow carbon steel in acidic environments with inhibitors of series SOLING. *Izv. universities. Chemistry and Chem. Technology*, 59(2), 70-73.

4. Menshikov, I. A., Shein, A. B. (2018). Protective properties of inhibitors of series solingors in acid hydrogen sulfide-containing environments. *Izv. universities. Chemistry and Chem. Technology*, 61(7), 91-98. doi: 10.6060 / ivkkt.20186107.5703.

5. Morris, W., Foster Rase. (2002). Ethnicity and Genomics Social Classifications as Proxies of Biological Heterogeneity Genome Res. *Microbiol*, 12, 844-850. doi: 10.1101/gr.99202.

6. Dubinskaya, E. V., Vigdorovich, V. I., & Tsygankova, L. E. (2013). Inhibitor protection of steel in hydrogen sulfide environments. *TGU Bulletin*, 18(5), 2814-2822.

7. Kichenko, A. B. (2003). About the effect of hydrogen on steel in hydrogen sulfide corrosion and an approximate assessment of the value of hydrogen pressure causing damage to mild steel by VIR. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, (3), 28-37.

8. Plennevaux, C. (2013). Contribution of CO_2 on hydrogen evolution and hydrogen permeation in low alloy steels exposed to H_2S environment. *Electrochemistry Communications*, 26, 17-20.

9. Nashchekina, Ya. R. (2005). Investigation of the state of the steel surface by the FEP method with corrosion inhibition in H_2S containing environment. *Chemistry and Chemical Technology*, 48(1), 112-115.

10. Reshetnikov, S. M., Makarova, L. L. (2001) *Modern methods of research and prevention of corrosion damage: Abstracts of papers*. Izhevsk: Udmurt University Publishing House.

11. Reshetnikov, S. M., Makarova, L. L. (2003) *Modern methods of research and prevention of corrosion damage: Proceedings of the Fourth International Workshop School*. Izhevsk: Udmurt University Publishing House.

12. Kuznetsov, Yu. I., Andreev, N. N. (2007). *Corrosion: materials, protection*, (9), 18-23.

13. Andreev, N. N., Ibatullin, Yu. I., Kuznetsov, Yu. I., & Oleinik, S. V. (2000). *Protection of metal*, 36(3), 266-270.

14. Gurbanov, G. R., Adygezalova, M. B., & Mammadly, S. M. (2019). Study of the protective properties of a universal corrosion inhibitor for the oil and gas industry. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 24(1), 29-48. doi: 10.31615 / j.corros.prot.2019.91.1-3.17.

15. Tsygankova, L. E. (2008). Inhibition of corrosion and hydrogenation of carbon steel in H_2S and CO_2 containing environment. *Corrosion: materials, protection*, (2), 26-30.

16. Tsygankova, L. E., Kim, Ya., R., Kichigin, V. I., & Vigdorovich, V. I. (2005). Investigation of corrosion inhibition and the penetration of hydrogen into steel in formation water simulants. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, (4), 29-38.

17. Miralamov, G. F., Gurbanova, G. R., Mammadly, S. M., & Gasimzada, A. V. (2019). Laboratory research of new inhibitor for prevention of corrosion of the oil field equipment. *Herald of the Azerbaijan Engineering Academy*,



11(1), 61-70.

18. Gurbanov, G. R., Abdullaeva, Z. A. (2017). Study of a multifunctional combined inhibitor for the oil and gas industry. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, (2), 16-20.

19. Kardash, N. V. Batrakov, V. V. (1995). Method determining hydrogen diffusing through a steel membrane. *Protection of metals*, 31, 441-444.

20. Tsygankova, L. E., Kichigin, V. I., & Protason, A. S. (2010). Investigation of corrosion inhibitor adsorption and steel hydrogenation simulators using impedance spectroscopy. *Corrosion: materials. Protection*, 11, 21-28.

21. Tsygankova, L. E., Ivanishenkov, S. S., & Kichigin, V. I. (2006). The study of the inhibition of carbon steel corrosion and simulated formation water using impedance spectroscopy. *Condensed Matter and Interfaces*, 8(2), 105-111.

22. Tsygankova, L. E., Vigdorovich, V. I., Kuznetsova, E. G., Kichigin, V. I. (2008). Inhibition of carbon steel corrosion in media with H₂S studied by impedance spectroscopy method.

Surface and Interface Analysis, 40(3-4), 303-306.

23. Kardash, N. V. (1995). Method for determination of hydrogen diffusing through a steel membrane. *Protection of metals*, 31, 441-444.

24. Tsygankova, L. E., Mozharov, A. V., Ivanishenkov, S. S., Kosyanenko, E. S., & Boldyrev, A. V. (2003). Anticorrosive protection of steel by the products of polymerization of aminoamides in carbon dioxide and hydrogen sulfide environments. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, (2), 25-29.

25. Tsygankova, L. E., Kuznetsova, E. G. (2007). Anticorrosive protection of carbon steel in the reservoir water imitate in the presence of H₂S and CO₂. Bulletin of the University of Taambov. *Natural and Technical Sciences Series*, 12(5), 585-589.

26. Vigdorovich, V. I., Fedorov, V.A., & Alenkin, A. V. (2006). The influence of pyridine bases on the diffusion of hydrogen through the membrane and the destruction of carbon steel during stretching and bending under hydrogen sulfide corrosion conditions. *Chemistry and Chemical Technology*, 49(1), 91-93.

Информация об авторе

Адыгезалова Мехпара Бабаверди кызы, к.х.н., доцент, Азербайджанский Государственный Университет Нефти, г. Баку, Азербайджан

Information about author

Mehpara B. Adigezalova, Ph.D. in Chemistry, associated Professor, Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

А.П. Зубехин, С.П. Голованова, Е.А. Яценко, В.В. Верещака, В.А. Гузий

Основы технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов

Объем издания: 19,25 п.л. (308 стр.)
Стоимость 400 руб.

В книге изложены особенности производств тугоплавких неметаллических и силикатных материалов (ТН и СМ), фазово-минеральные составы, структура и свойства сырьевых материалов, физико-химические основы высокотемпературных технологий ТН и СМ, фазовый состав, структура и свойства стекла, ситаллов и эмалей, керамики и вяжущих веществ, описаны технологические схемы.

Учебное пособие предназначено для студентов специальности 24.03.04 «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» и 26.10.01 «Технология художественной обработки материалов».



**КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА
ОТ КОРРОЗИИ –
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ**

**CORROSION AND PROTECTION
AGAINST CORROSION
ENVIRONMENTAL PROBLEMS**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.96.2-5.

**Модели и функционирующие «живые геофилтры»
на основе геоэкологического каркаса**

**Д.А. Маркелов¹✉, Н.Я. Минеева¹✉, А.П. Акользин¹, Б.И. Кочуров², М.А. Григорьева³,
Е.А. Чукмасова³**

¹ООО «КАРТЭК»,
РФ, 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д.31, стр. 5

²Институт географии Российской академии наук,
РФ, 119017, г. Москва, Старомонетный пер., д. 29

³Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова,
РФ, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, д. 24 «а»

e-mail: pink@dmpink.ru
e-mail: nlink@bk.ru

Аннотация. Территория и ее природный каркас – это арена всех химических, биологических, технических взаимодействий и процессов, а ветер и дождь их природные движители. Картографический образ пространства, как интегральный индикатор процессов, явлений, несёт функцию направляющей метки в основе управления и регулирования стойкости и защиты конструкций в природном каркасе. В настоящей статье представлены результаты моделирования системы жизнеобеспечения города в свете концепции прогноза и управления риском опасности загрязнения воздуха, в том числе в практике противокоррозионной защиты. Мониторинг из системы наблюдения и контроля вырастает в систему жизнеобеспечения территории. «Технологии с одного взгляда» обеспечивают: оценку полей и ореолов опасности от загрязнения воздуха (карты реального и прогнозного состояния), моделирование «живых геофилтров»: способы очищения, меры превентивной защиты, формирование коридоров городского бриза или «аэродинамических труб».

Ключевые слова: экологическая безопасность, тепловые зоны, геоэкологический каркас, «живые геофилтры», городской бриз, «технологии с одного взгляда», технологии географической индустрии.

Для цитирования: Маркелов Д.А., Минеева Н.Я., Акользин А.П., Кочуров Б.И., Григорьева М.А., Чукмасова Е.А. Модели и функционирующие «живые геофилтры» на основе геоэкологического каркаса // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 2. – С. 45-51. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.96.2-5.

Статья получена: 05.05.2019, опубликована 01.06.2020.

**Models and functioning «alive geofilters» based
on the geoecological framework**

**D.A. Markelov¹✉, N.Ya. Mineeva¹✉, A.P. Akol'zin¹, B.I. Kochurov², M.A. Grigorieva³,
E.A. Chukmasova³**

¹CEO of CARTEC LLC,
31, Leninskii prospect, building 5, Moscow, 119071, Russian Federation

²Institute of Geography of RAS,
29, Staromonetnyi lane, Moscow, 119017, Russian Federation

³Buryat State University named after Dorzhi Banzarov,
24a, Smolin st., Ulan-Ude, 670000, Russian Federation

e-mail: pink@dmpink.ru
e-mail: nlink@bk.ru

Abstract. The territory and its natural frame are the arena of all chemical, biological, technical interactions and processes, and the wind and rain are their natural propellers. The cartographic image of space, as an integral indicator of processes, phenomena, carries the function of a guide mark in the basis of control and regulation of durability and protection of structures in the natural frame. This article presents the results of a city life support system simulation in the light of the concept of forecasting and managing the risk of the danger of air pollution, including in the practice of anti-corrosion protection. Monitoring of the surveillance and control system grows into the life support system of the

territory. "Technologies at a glance" provide: an assessment of the fields and halos of danger from air pollution (real and predicted state maps), modeling "alive geofilters", namely, purification methods, preventive protection measures, formation of city breeze corridors or wind tunnels.

Keywords: environmental safety, thermal zones, geoecological framework, "alive geofilters", urban breeze, "technologies at a glance", technologies of the geographical industry.

For citation: Markelov, D. A., Mineeva, N. Ya., Akol'zin, A. P., Kochurov, B. I., Grigorieva, M. A., & Chukmasova, E. A. (2020). Models and functioning «alive geofilters» based on the geoecological framework. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(2), 45-51. doi:10.31615/j.corros.prot.2020.96.2-5.

Received: May 05, 2019. Published: June 01, 2020.

Введение

Вся жизнь в биосфере развивается по единым законам во взаимосвязи. Следуя определению Н.Ф. Федорова: «Ветры и дожди обратятся в вентиляцию и ирригацию земного шара, как общего хозяйства» [1, 2], устанавливаем, что тогда ореолы характеристик природного каркаса, как картографический образ пространства, выполняют функции индикаторов и направляющих меток для принятия решений в природопользовании, как с целью защиты объектов, так и предотвращения ущерба от поражающих факторов, таких как коррозия. Территория и ее природный каркас – это арена всех химических, биологических, технических взаимодействий и процессов, а ветер и дождь – движители этих взаимодействий. Оценка результирующего эффекта взаимодействий – это и есть основа управления и регулирования стойкости и защиты конструкций в природном каркасе, таких как заборы, теплотрассы, провода, ЛЭП, трубопроводы, люки, объекты канализации, рельсы, бочки, дома, и т.д. То есть любой природно-техногенный комплекс представляет собой взаимосвязанную функционирующую парagenетическую геосистему, «природный каркас – техногенные конструкции, теплоемкость, ветровой поток, влажность, биологическое воздействие, химические реакции, коррозия, картографический образ». Устойчивое функционирование геосистемы обеспечивает экологическую безопасность и надежность любой территории и конструкции.

В настоящей статье представлены результаты моделирования системы жизнеобеспечения города в свете концепции прогноза и управления риском опасности загрязнения воздуха при функционировании антропогенно преобразованных геосистем, включая практику противокоррозионной защиты. Основу концепции городской инфраструктуры составляет главный по-

стулат наук о Земле о взаимосвязанности и сопряженности природных процессов, реализуемый в виде систем жизнеобеспечения «тепловые зоны > потоки или коридоры городского бриза > ореолы рассеяния». Тепловые зоны и коридоры городского бриза определены по космоснимкам на основе физиономического портрета территории (планировка, здания, материалы). Верификация моделей подтверждена ореолами рассеяния, представленными на картах биоиндикации. Прогнозирование, как научный феномен, основано на базе знаний и устоявшихся взаимосвязях процессов и явлений. Накопленный сегодня научный опыт позволяет прогнозировать движение воздушных масс, смены растительного покрова, поведение биоты в тех или иных условиях, а также запасы природных ресурсов.

Фотоснимки, космоснимки и карты, как пространственные физиономические портреты территории, составляют нормативно-методологический базис прогноза и управления риском опасности загрязнения воздуха, как «технологий с одного взгляда» [3-8]. Мониторинг из системы наблюдения и контроля вырастает в систему жизнеобеспечения территории. «Технологии с одного взгляда» обеспечивают оценку полей и ореолов опасности от загрязнения воздуха (карты реального и прогнозного состояния), моделирование «живых геофильтров»: способы очищения, меры превентивной защиты; формирование коридоров городского бриза или «аэродинамических труб».

Природная инфраструктура жизнеобеспечения включает взаимосвязанные блоки: модели и функционирующие «живые геофильтры» на основе: геоэкологического каркаса > геосистемы защиты путем формирования оптимального городского бриза для очистки загазованности территории и домов > сценария принятия решений > методология управления риском опасности за-

грязнения воздуха.

Оценка опасности: методы и модели

Методологическую основу моделирования составили принципы установления полей влияния источников опасности: 1) биоценоза на примере степного колка [9] (рис. 1); 2) разливов нефти и нефтепродуктов г. Грозный (рис. 2); несанкционированных свалок на примере города Москвы [3, 4, 7], (рис. 3).

Модель степного колка [9]

Формализация влияния биоценоза показана на примере степного колка (рис. 1). Выделяются: зона затенения, зона перехвата и обогащения стока, ореол рассеяния продуктов жизнедеятельности ветром.

Модель буферных зон от источников опасности – разливов нефти и нефтепродуктов на территории г. Грозный, будет представлена ниже.

Моделирование буферных зон от источников опасности – разливов нефти и нефтепродуктов на территории г. Грозный – один из элементов оценки и диагностики состояния территории в общей технологии создания геоэкологического стандарта территории. Моделирование выполнено на основе исходных данных и классификации опасных и потенциально опасных объектов средствами ГИС технологий с использованием ArcGIS. Использование ГИС технологий позволяет оценить состояние территории, представить ее пространственное отображение в истинных географических координатах, что составляет необходимый блок в любом виде природопользования.

Методология оценки опасности от несанкционированных свалок на примере города

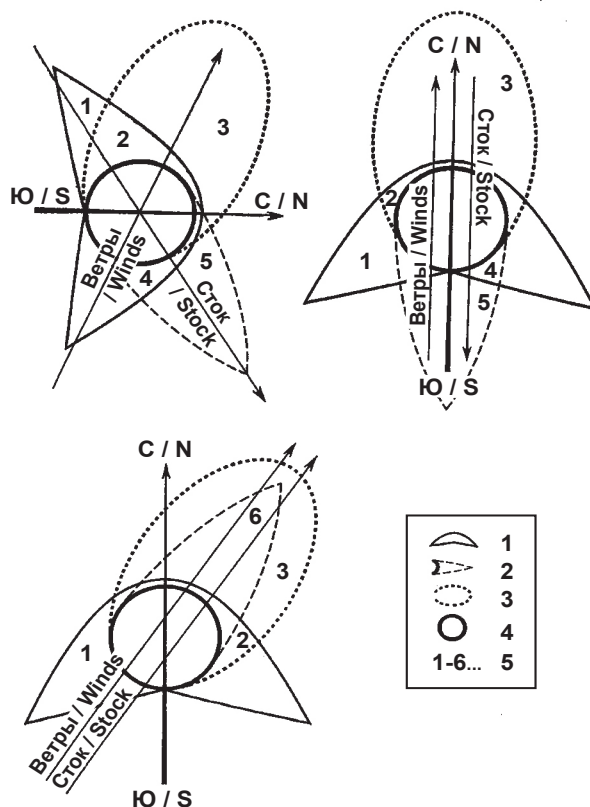


Рис. 1. Модель степного колка [9].
1 – зона затенения в течение суток;
2 – зона перехвата и обогащения стока;
3 – ореол рассеивания продуктов жизнедеятельности ценоза с помощью ветра;
4 – степной колкок; 5 – тип условия микросреды

Fig. 1. Model of the steppe Kolka [9].
1 – zone of shading during the day;
2 – zone of interception and enrichment of runoff;
3 – eagle dispersion of coenosis products by wind;
4 – steppe kolok;
5 – type of microenvironment conditions



Рис. 2. Модель буферных зон от источников опасности – разливов нефти и нефтепродуктов на территории г. Грозный

Fig. 2. Model of buffer zones from sources of danger – oil and oil products spills on the territory of Grozny

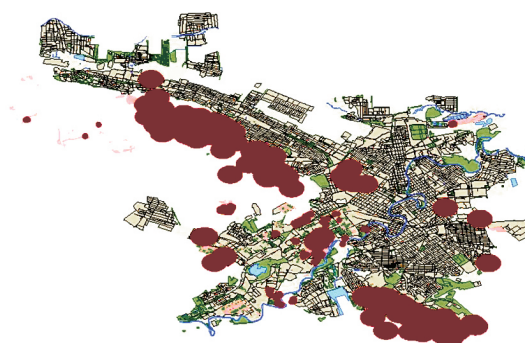
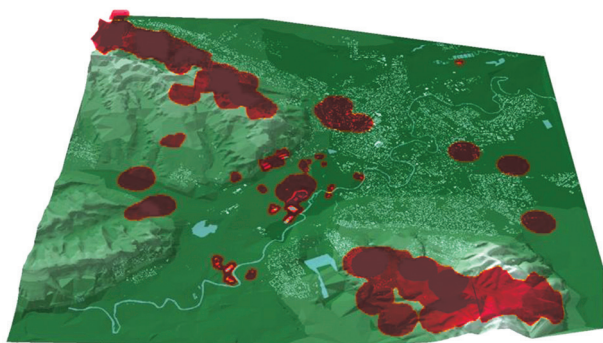


Рис. 3. Модель буферных зон от источников опасности – разливов нефти и нефтепродуктов на территории г. Грозный (продолжение)

Fig. 3. Model of buffer zones from sources of danger – oil and oil products spills on the territory of Grozny (continued)

Москвы [3, 4, 7], представлена на *рис. 3*.

Инфраструктура пространственных данных (ИПД) и ГИС технологии составляют необходимый пакет данных и инструментария современного природопользования. В состав обязательных базовых пространственных данных ИПД входят цифровые модели рельефа (ЦМР). Методы и технологии цифрового моделирования рельефа включают методы трехмерной визуализации ЦМР средствами ГИС и позволяют решать прикладные задачи трехмерного моделирования, такие как: реальное и потенциальное позиционирование опасных объектов, реальную и потенциальную опасность от оча-

гового расположения опасных объектов. Геоэкологический стандарт территории Москвы включает ЦМР, которая представляет собой матрицу высотных отметок в узлах регулярной сетки.

По модели построены объемные изображения территории, на которые наложены тематические слои атрибутивных характеристик несанкционированных свалок (Постановление Правительства Москвы от 03.05.2005 N 313-ПП). Выполнено моделирование ореолов загрязнения от свалок, которые представляют опасность и угрозу здоровью населения и окружающей природной среде и приводят к риску интенсив-

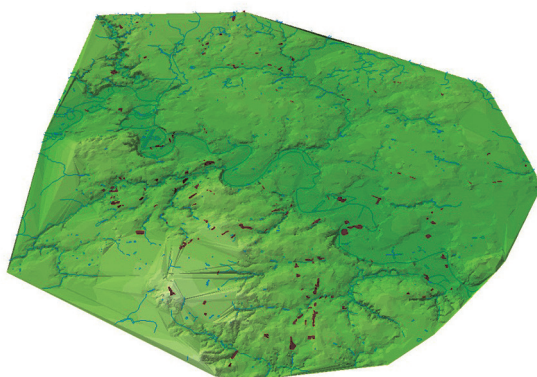


Рис. 4а. Моделирование ореолов загрязнения от свалок на трехмерном рельефе территории города Москвы.

Модель 1: исходные данные

Fig. 4a. Simulation of pollution halos from landfills on the three-dimensional terrain of Moscow.

Model 1: source data

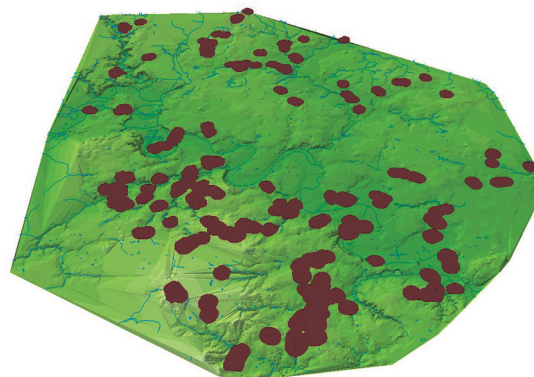


Рис. 4б. Моделирование ореолов загрязнения от свалок на трехмерном рельефе территории города Москвы.

Модель 2: буферные зоны, радиус 500 м

Fig. 4b. Simulation of pollution halos from landfills on the three-dimensional terrain of Moscow.

Model 2: buffer zones, 500 m radius

ной коррозии металлических конструкций городской инфраструктуры. На рис. 4а-d представлены реальная (исходные данные) и потенциальная (буферные зоны с радиусом 500 м) опасность от очагового расположения несанкционированных свалок, а также разные формы отображения информации: на трехмерном рельефе 3с и на поверхности рельефа 3d. Показано, что очаговое расположение несанкциониро-

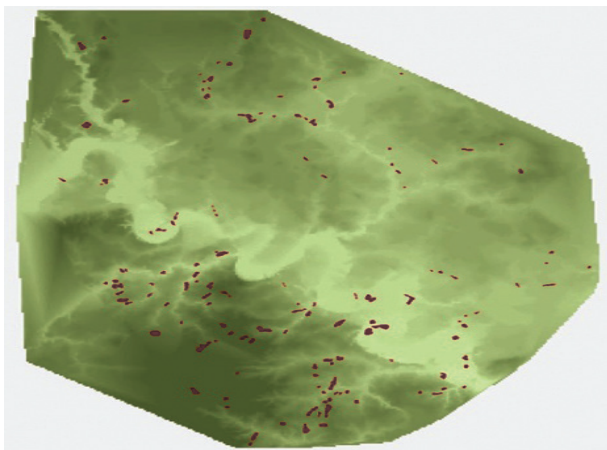


Рис. 4с. Моделирование ореолов загрязнения от свалок на рельефе территории города Москвы.

Модель 3: исходные данные

Fig. 4c. Modeling of pollution halos from landfills on the terrain of Moscow.

Model 3: source data

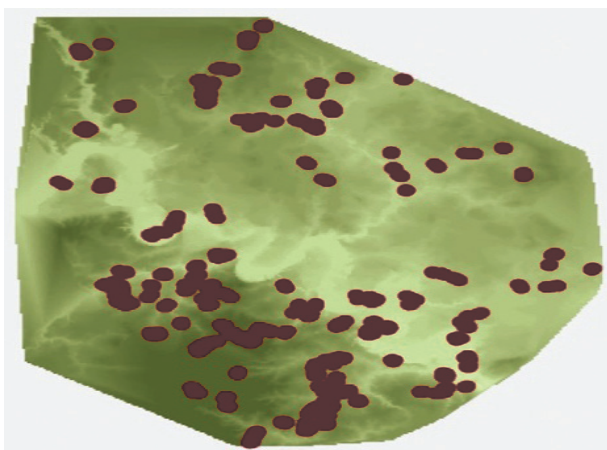


Рис. 4d. Моделирование ореолов загрязнения от свалок на рельефе территории города Москвы.

Модель 4: буферные зоны, радиус 500 м

Fig. 4d. Simulation of pollution halos from landfills on the terrain of Moscow. Model 4: buffer zones, 500 m radius

ванных свалок является источником повсеместного загрязнения территории.

Моделирование тепловых зон, коридоров городского бриза и ореолов рассеяния в мегаполисе Москвы с верификацией следуют далее. В основу моделирования положены принципы и методы построения моделей на основе выделения зон влияния, потоков, буферных зон. Использованы ГИС технологии и программное обеспечение: Arc/Info, MapInfo, генерирование электронных карт и создание электронного атласа в программной среде. Результаты моделирования отражены на рис. 5-7.

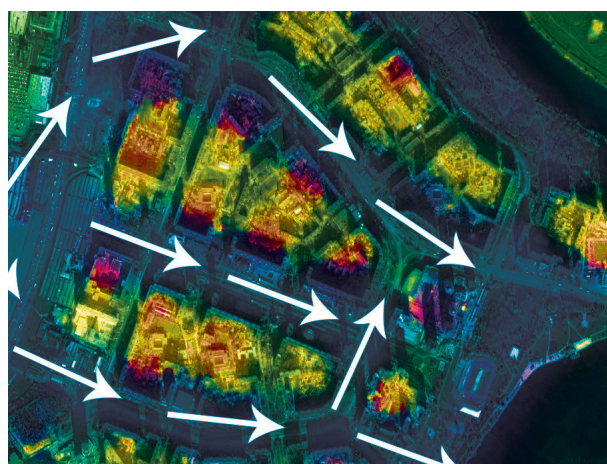


Рис. 5. Тепловые зоны и коридоры городского бриза (Москва, р-н Строгино)

Fig. 5. Heat zones and city breeze corridors (Moscow, Strogino district)

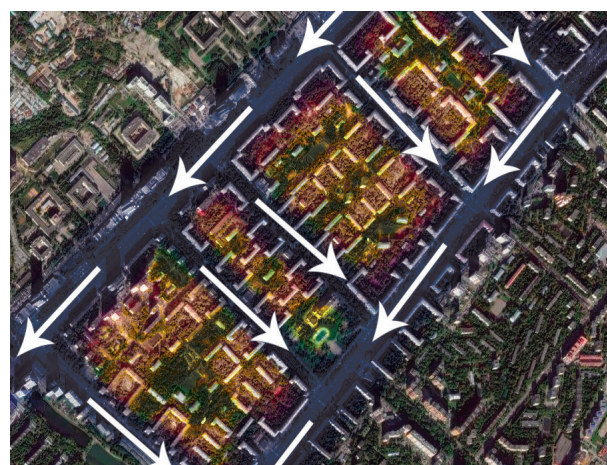


Рис. 6. Тепловые зоны и коридоры городского бриза (Москва, Университет)

Fig. 6. Thermal zones and city breeze corridors (Moscow, University)



Рис. 7. Тепловые зоны и коридоры городского бриза (Москва, р-н Сокольники)

Fig. 7. Thermal zones and city breeze corridors (Moscow, Sokolniki district)

Природная инфраструктура жизнеобеспечения включает взаимосвязанные блоки: модели и функционирующие «живые геофилтры» на основе геоэкологического каркаса > геосистемы защиты путем формирования оптимального городского бриза для очистки загазованности территории и домов > сценарии принятия решений > методология управления риском опасности загрязнения воздуха.

Практические рекомендации:

1. «Технологии с одного взгляда» – распознавание геоэкологического каркаса.
2. Функционирующие живые геофилтры – очистка воздуха – аэродинамические трубы (продувка): целевая организация пространства геоэкологического каркаса.

Литература

1. Режим доступа: <https://geocostd.com/ru/>, <https://geocostd.com/ru/technologies/> // <https://geocostd.com/ru/projects/> (дата обращения 20.04.2019).
2. Федоров Н.Ф. Философия общего дела. – Верный, 1906, – С. 456, 458.
3. Кошкарёв А.В., Маркелов А.В., Маркелов Д.А., Минеева Н.Я., Некрасова Л.А., Самсонова С.Ю. Эколого-геоморфологическое моделирование урбосферы средствами ГИС (на примере г. Москвы) // XIV съезд Русского географического общества. – 2010. – Т. 1, Ч. 1. – С. 304-307.
4. Кошкарев А.В., Маркелов Д.А., Некрасова Л.А., Самсонова С.Ю. Цифровая эколого-геоморфологическая карта Москвы // Геоинформационное картографирование в регионах России: материалы Второй заочной Всероссийской научно-практической конференции (Воронеж, 15 ноября 2010 г.). – Воронеж: Изд-во «Истоки», 2010. – С. 5-17.

5. Маркелов Д.А., Маркелов А.В., Минеева Н.Я., Акользин А.П., Григорьева М.А., Чукмасова Е.А., Кочуров Б.И. Геотопология и транзит как определитель «индикатор-индикат» в технологиях «с одного взгляда» // Московский экономический журнал. – 2018. – № 5. – С. 149-164. Режим доступа: <http://qje.su/rekreacia-i-turizm/moskovskij-ekonomicheskij-zhurnal-5-2018-17/>.

6. Маркелов Д.А., Маркелов А.В., Минеева Н.Я., Акользин А.П., Григорьева М.А., Чукмасова Е.А., Кочуров Б.И. Технологии географической индустрии // Московский экономический журнал. – 2018. – № 5. – С. 75-85. Режим доступа: <http://qje.su/nauki-o-zemle/moskovskij-ekonomicheskij-zhurnal-5-2018-16/>.

7. Маркелов Д.А., Маркелов А.В., Минеева Н.Я., Кошкарев А.В., Лихачева Э.А., Полянова О.Е., Григорьева М.А., Акользин А.П., Бухгалтер Л.Б. Оценка опасности очагового расположения несанкционированных свалок на основе цифрового моделирования рельефа как элемент геоэкологического стандарта территории (на примере г. Москвы) // Геоэкологические проблемы современности: материалы 3-ой Международной конференции (Владимир, 23-25 сентября 2010 г.). – Россия. – Владимир, 2010. – С. 371-373.

8. Маркелов Д.А., Маркелов А.В., Минеева Н.Я., Акользин А.П., Кочуров Б.И., Шаповалов Д.А., Хуторова А.О., Григорьева М.А., Чукмасова Е.А. Нефтяное загрязнение ландшафтов Чечни: распознавание на местности — «технологии с одного взгляда» // Экология урбанизированных территорий. – 2018. – № 2. – С. 52-60. <https://cyberleninka.ru/article/v/neftyanoje-zagryaznenie-landshaftov-chechni-raspoznvanie-na-mestnosti-tehnologii-s-odnogo-vzglyada>.

9. Плотников В.В. На перекрестках экологии. – М: Мысль, 1985. – 208 с.

References

1. Available at: <https://geocostd.com/ru/> // <https://geocostd.com/ru/technologies/>,

<https://geoecostd.com/en/projects/> (accessed 20.04.2019).

2. Fedorov, N. F. (1906). *Philosophy of a common cause*. Vernyy.

3. Koshkarev, A. V., Markelov, A. V., Markelov, D. A., Mineeva, N. Ya., Nekrasova, L. A., & Samsonova, S. Yu. (2010). Ecological and geomorphological modeling of the urbosphere by means of GIS (using the example of Moscow). *XIV Congress of the Russian Geographical Society*. 1(1), 304-307.

4. Koshkarev, A. V., Markelov, D. A., Nekrasova, L. A., & Samsonova, S. Yu. (2010, November 15). Digital ecological-geomorphological map of Moscow. *Geoinformation mapping in the regions of Russia: materials of the second part-time All-Russian scientific practical conference*. Russia, Voronezh, 5-17.

5. Markelov, D., Markelov, A. V., Mineeva, N. Ya., Akolzin, A. P., Grigorieva, M. A., Chukmasova, E. A., & Kochurov, B. I. (2018). Geotopology and transit as a determinant of "indicator-indicator" in technologies "at a glance". *Moskovskiy ekonomicheskij zhurnal* (5), 149-164. <http://qje.su/rekreacia-i-turizm/moskovskij-ekonomicheskij-zhurnal-5-2018-17/>.

6. Markelov, D. A., Markelov, A. V., Mineeva, N. Ya., Akolzin, A. P., Grigorieva, M. A., Chukmasova,

E. A., & Kochurov, B. I. (2018). Technologies of the geographical industry. *Moskovskiy ekonomicheskij zhurnal* (5), 75-85. <http://qje.su/nauki-o-zemle/moskovskij-ekonomicheskij-zhurnal-5-2018-16/>.

7. Markelov, D. A., Markelov, A. V., Mineeva, N. Ya., Koshkarev, A. V., Likhacheva, E. A., Polynova, O. E., Grigorieva, M. A., Akolzin, A. P., & Buhgalter, L. B. (2010, September 23-25). Assessment of the danger of focal location of unauthorized dumps based on digital modeling of the relief as an element of the geo-ecological standard of the territory (on the example of the city of Moscow). // *Current Geoecological Problems: reports of the 3rd International Conference*. Russia, Vladimir, 371-373.

8. Markelov, D. A., Markelov, A. V., Mineeva, N. Ya., Akolzin, A. P., Kochurov, B. I., Shapovalov, D. A., Khutorova, A. O., Grigorieva, M. A., & Chukmasova, E. A. (2018). Oil pollution of Chechnya's landscapes: recognition of the terrain - "technology at a glance". *Ekologiya urbanizirovannykh territoriy*. (2), 52-60. <https://cyberleninka.ru/article/v/neftyanoe-zagryaznenie-landshaftov-chechni-raspoznavanie-na-mestnosti-tehnologii-s-odnogo-vzglyada>.

9. Plotnikov, V. V. (1985). *At the crossroads of ecology*. Moscow: Mysl'.

Информация об авторах

Маркелов Данила Андреевич, д.т.н., в.н.с., ООО «КАРТЭК», член-корреспондент Российской академии естественных наук РАЕН, г. Москва, Российская Федерация

Минеева Надежда Яковлевна, д.г.н., в.н.с., ООО «КАРТЭК», профессор, академик Российской академии естественных наук РАЕН, г. Москва, Российская Федерация

Акользин Андрей Павлович, д.т.н., профессор, генеральный директор, ООО «КАРТЭК», г. Москва, Российская Федерация

Кочуров Борис Иванович, д.г.н., в.н.с., профессор, Отдел физической географии и проблем природопользования, Институт географии Российской академии наук, г. Москва, Российская Федерация

Григорьева Марина Александровна, к.г.н., доцент кафедры географии и геоэкологии, факультет биологии, географии и землепользования, Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова, г. Улан-Удэ, Российская Федерация

Чукмасова Екатерина Андреевна, аспирант, факультет биологии, географии и землепользования, Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова, г. Улан-Удэ, Российская Федерация

Information about authors

Danila A. Markelov, Doctor of Technical Sciences, leading researcher, CEO of CARTEC LLC, Corresponding Member of Russian Academy of Natural Sciences, Moscow, Russian Federation

Nadezhda Ya. Mineeva, Doctor of Geography, Professor, leading researcher, CEO of CARTEC LLC, Academician of the Russian Academy of Natural Sciences, Moscow, Russian Federation

Andrey P. Akolzin, Doctor of Technical Sciences, Professor, General Director, CEO of CARTEC LLC, Moscow, Russian Federation

Boris I. Kochurov, Doctor of Geography, leading researcher, Professor, Department of Physical Geography and Environmental Problems, Institute of Geography of RAS, Moscow, Russian Federation

Marina A. Grigorieva, Ph.D. in Geography, assistant professor of the Department of Geography and Geoecology, Faculty of Biology, Geography and Land Use, Buryat State University named after Dorzhi Banzarov, Ulan-Ude, Russian Federation

Ekaterina A. Chukmasova, postgraduate student, Faculty of Biology, Geography and Land Use, Buryat State University named after Dorzhi Banzarov, Ulan-Ude, Russian Federation



**ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ
НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ И
НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКИ -
КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА**

**EQUIPMENT FOR OIL AND
GAS PRODUCTION AND OIL
AND GAS PROCESSING -
CORROSION AND PROTECTION**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.96.2-6.

**Коррозионное состояние реакторов крекинга нефти
как основной фактор пожаровзрывобезопасности
при их эксплуатации**

А.Г. Константинов¹, Н.А. Лукьяненко¹, И.И. Реформатская²✉

¹АО «ГИАП-ДИСТ центр»,
РФ, 127299, г. Москва, ул. Космонавта Волкова, д. 5, кор. 1

²Академия государственной противопожарной службы МЧС России,
РФ, 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, д. 4

e-mail: reformir@yandex.ru

Аннотация. Определены коррозионные и механические свойства корпуса реактора каталитического крекинга нефти, изготовленного из нержавеющей стали Я1-Т (1Х18Н9Т), после его эксплуатации в течение более 60-ти лет. Химический состав металла реактора соответствует требованиям ГОСТ и предполагает выделение в его структуре неметаллических включений сульфида марганца, вызывающих развитие питтингов, и карбидов хрома, отвечающих за склонность к МКК. После длительной эксплуатации механические характеристики металла (предел прочности σ_b , предел текучести σ_m , относительное удлинение δ , относительное сужение ψ), определенные с использованием цилиндрических образцов при температуре 20 °С (ГОСТ 1497-84) и при температуре эксплуатации 465 °С (ГОСТ 9651) на разрывной машине УТС 110М-50, соответствуют нормативным значениям. Металлографические исследования, проводящиеся с использованием оптического микроскопа "Axio Observer Z1m" при увеличениях х25, х75, х125, х200, х250, х400, х500, х1000, х2000 показали, что длительная эксплуатация металла при температуре 375...425 °С с периодическими перегревами до 550...650 °С приводит к выделению избыточных фаз – карбидов хрома и карбонитридов титана. Границы зерен металла обогащаются карбидами $Cr_{23}C_6$, что вызывает потерю стойкости против МКК. Коррозионные питтинги и ослабленные границы зерен металла являются промоторами возникновения коррозионных трещин. Наиболее опасными участками крупногабаритного оборудования являются сварные соединения и зоны термического влияния. Обязательным условием пожаровзрывобезопасной эксплуатации НПЗ является периодическая диагностика коррозионного состояния оборудования с целью выявления и своевременного устранения потенциально опасных участков, вероятность прорывов которых с последующим изливом и возгоранием нефти и нефтепродуктов наиболее высока.

Ключевые слова: нефтеперерабатывающий завод, нержавеющая сталь, локальная коррозия, коррозионное растрескивание, структура металла, коррозионная диагностика.

Для цитирования: Константинов А.Г., Лукьяненко Н.А., Реформатская И.И. Коррозионное состояние реакторов крекинга нефти как основной фактор пожаровзрывобезопасности при их эксплуатации // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 2. – С. 52-59. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.96.2-6.

Статья получена: 28.02.2019, опубликована 01.06.2020.

**Corrosion state of oil cracking reactors
as the main factor of fire and explosion safety during their operation**

A.G. Konstantinov¹, N.A. Lukyanenko¹, I.I. Reformatskaya²✉

¹JSC « GIAP-DISTcenter»,
5, building 1, st. Kosmonavta Volkova, Moscow, 127299, Russian Federation

²Academy of the State Fire Service of Emercom of Russia,
4, st. Boris Galushkina, Moscow, 129366, Russian Federation

e-mail: reformir@yandex.ru

Abstract. The corrosion and mechanical properties of the oil catalytic cracking reactor vessel made of stainless steel Y1-T (1X18N9T) after its operation for more than 60 years have been determined. The chemical composition of the reactor metal meets the requirements of GOST and involves the isolation of non-metallic inclusions of manganese sulfide in its structure, which cause the development of pitting, and chromium carbides, which are responsible for the

propensity to intergranular corrosion. After long-term operation, the mechanical characteristics of the metal (tensile strength σ_b , yield strength σ_s , elongation δ , relative contraction ψ), determined using cylindrical samples at a temperature of 20 °C (GOST 1497-84) and at an operating temperature of 465 °C (GOST 9651), on the breaking machine TC 110M-50, correspond to the standard values. Metallographic studies carried out using an optical microscope "Axio Observer Z1m" at magnifications of X25, X75, x125, X200, X250, X400, X500, x1000, X2000 showed that long-term operation of the metal at a temperature of 375...425 °C with periodic overheating up to 550...650 °C leads to the release of excess phases, namely, chromium carbides and titanium carbonitrides. The metal grain boundaries are enriched with $Cr_{23}C_6$ carbides, which cause a loss of resistance against intergranular corrosion. Corrosion pitting and weakened metal grain boundaries are promoters of the occurrence of corrosion cracks. The most dangerous areas of large-size equipment are welded joints and zones of thermal influence. A mandatory condition for fire and explosion-proof operation of the refinery is periodic diagnostics of the corrosion state of the equipment in order to identify and timely eliminate potentially dangerous areas, the probability of which breaching with subsequent spillage and fire of oil and petroleum products is the highest.

Keywords: oil refinery, stainless steel, local corrosion, corrosion cracking, metal structure, corrosion diagnostics.

For citation: Konstantinov, A. G., Lukyanenko, N. A., & Reformatskaya, I. I. (2020). Corrosion state of oil cracking reactors as the main factor of fire and explosion safety during their operation. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(2), 52-59. doi:10.31615/j.corros.prot.2020.96.2-6.

Received: February 28, 2019. Published: June 01, 2020.

Введение

В России в настоящее время насчитывается 112 нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) – 32 крупных и 80 мини НПЗ. Из 32 наиболее крупных НПЗ России большая часть была введена в действие в середине XX века или ранее, например, ОАО «Газпромнефть-Московский НПЗ» введен в строй в 1938 г.г. Выбор мест расположения НПЗ при их строительстве определялся удаленностью от внешних границ страны и близостью к местам добычи нефти и потребителям нефтепродуктов. Вследствие этого, в настоящее время более 80 % крупных НПЗ располагается на Европейской территории России.

В соответствии с этим, к настоящему времени степень износа оборудования НПЗ достигает ~ 80 %. Высокая степень износа является причиной частых коррозионных отказов оборудования, влекущих за собой разливы нефти и нефтепродуктов, опасных с точки зрения повышенной вероятности возгорания. С целью предотвращения неконтролируемых коррозионных отказов оборудования, сопровождающихся сквозной перфорацией металла, и повышения пожаровзрывобезопасности при эксплуатации НПЗ, необходимо проводить мониторинг его коррозионного состояния.

Расположенный в Самарской области «Новокуйбышевский НПЗ», направленный на производство различных видов топлива (ракетного, авиационного, автомобильного), был введен в строй в 1951 г. Ввод в эксплуатацию реактора каталитического крекинга, изготовленного из отечествен-

ной стали Я1-Т (аналог современной стали 12X18H9T), состоялся в 1955 г. Исходная толщина стенки реактора составляла 14 мм.

Основным сырьем, перерабатываемым на Новокуйбышевском НПЗ, является нефть, добываемая в Самарской области и характеризующаяся как высокосернистая [1], что создает повышенную коррозионную опасность для оборудования при ее использовании для последующей переработки.

Целью настоящей работы являлось исследование коррозионного и механического состояния реактора каталитического крекинга нефти Новокуйбышевского НПЗ для определения возможности его дальнейшей безаварийной эксплуатации.

Методики экспериментов

Химический состав металла определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 28033-89 «Сталь. Метод рентгенофлуоресцентного анализа» с использованием портативного анализатора Olympus Delta professional Innov*Х DP0-2000.

Механические характеристики металла (предел прочности σ_b , предел текучести σ_s , относительное удлинение δ , относительное сужение ψ) определяли с использованием цилиндрических образцов при температуре 20 °C (ГОСТ 1497-84) и при температуре эксплуатации 465 °C (ГОСТ 9651), на разрывной машине УТС 110М-50.

Твердость металла (по Бринеллю) определяли на основном металле, в околошовной зоне, на металле сварного соединения, продольном срезе сварного образца, вырезанного из зоны деформации. Использо-

ли портативный прибор МЭИ-Т7. Твердость металла оценивали в соответствии с ГОСТ 9012-59.

Металлографические исследования проводили с использованием оптического микроскопа "Axio Observer Z1m" при увеличениях x25, x75, x125, x200, x250, x400, x500, x1000, x2000. Исследовали образцы размером 50x24x14 мм. Предварительно из стенки реактора вырезали крупноформатные фрагменты, из которых в лабораторных условиях на металлографическом отрезном станке TR 80/100 EVOLUTION вырезали образцы для испытаний. Затем методом холодного прессования образцы запрессовывали таким образом, чтобы неизоллированной оставалась только одна плоская поверхность, которую полировали на автоматическом шлифовально-полировальном станке «LS2A» для последующего металлографического анализа. Исследовали поперечную поверхность стенки реактора в следующих зонах: отсутствие видимой деформации; сварной шов в зоне деформации; металл на максимально выпуклом деформированном участке. Исследования проводили непосредственно после механической полировки металла и после его травления в "царской водке" (3 части 38% HCl, с уд. весом 1,019 г/мм³ + 1 часть 67% HNO₃, с уд. весом 1,4 г/мм³) по программе MIKROKON. Микроструктуру металла определяли согласно ГОСТ 5639, ГОСТ 8233, ГОСТ 1778, РД 24.200.04-90, ДиОР-05.

Результаты и их обсуждение

Результаты механических испытаний свидетельствуют о том, что механические

характеристики металла реактора (σ_s , σ_m , δ , ψ) отвечают нормативным значениям вне зависимости от наличия или отсутствия деформации. Твердость основного металла и сварного шва не соответствует пределам, установленным СТО-СА-03-004-2009 для нержавеющей стали типа X18H10T. В средней и внешней части (по толщине образца) наблюдается ее превышение в среднем на 10%, на внутренней поверхности сварного шва она на 10% занижена по сравнению с основным металлом.

Химический состав металла реактора (табл.) соответствует ГОСТ 5632-51, однако действие указанного ГОСТа прекращено, взамен него в настоящее время действует ГОСТ 5632-2014. Современная сталь 12X18H9T (аналог стали Я1-Т) близка по составу, но имеет некоторые принципиальные отличия от стали Я1-Т. Основными отличиями, определяющими стойкость металла против межкристаллитной коррозии (МКК), является содержание в нем углерода и титана. Согласно требованиям современного стандарта, сталь реактора при среднем содержании углерода 0,09...0,11 % должна содержать 0,45...0,55 % Ti. Нижний предел содержания Ti, указанный в сертификате, ниже этого значения.

Стойкость нержавеющей сталей против питтинговой коррозии (ПК) определяется содержанием в них S и Mn, а именно, произведением концентраций указанных элементов ($II=[S][Mn]$), близким к произведению растворимости сульфида марганца в металле ($L_{[Mn][S]}$). При превышении величиной II некоторого критического значения ($II_{кр}$) сталь приобретает склонность к ПК

Таблица. Химический состав сталей

Table. Chemical composition of steels

Сталь / Steel	Химический состав, мас. % / Chemical composition, mas. %							
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Ti
Я1-Т, (1X18H9T) ГОСТ 5632-51	≤0,14	≤1,0	≤1,5	≤0,020	≤0,035	17,0... 20,0	8,0... 11,0	0,5... 0,80
Я1-Т, по сертификату / by certificate	0,09... 0,11	0,56... 0,66	0,91... 1,07	0,016... 0,019	0,026... 0,030	17,23... 18,04	9,5... 9,7	0,42... 0,56
12X18H9T ГОСТ 5632-2014 / GOSR 5632-2014	≤0,12	≤0,8	≤2,0	≤0,020	≤0,035	17,0... 19,0	8,0... 9,5	0,5... 0,8

[2-4]. Согласно литературным данным, величина $\Pi_{кр}$ для хромоникелевых аустенитных нержавеющей сталей составляет $(2,4...5,0) \cdot 10^{-3} (\%)^2$ [3]. Расчет показывает, что величина Π для рассматриваемой стали составляет $(1,46...3,21) \cdot 10^{-2}$, то есть не менее чем в 10 раз превышает $\Pi_{кр}$, что означает склонность стали к питтинговой коррозии.

Чаще всего сульфиды марганца образуют сложные оксисульфидные включения, в металлическую часть которых, кроме Mn (37...46%), могут входить Fe (4...19%) и Cr (7...10%) [5]. В зависимости от химического состава стали соотношение концентраций металлических элементов в сульфидных включениях может изменяться и может быть различным даже во включениях одного и того же металла. Далее для простоты будем называть их сульфидами марганца, поскольку именно MnS оказывает наиболее сильное негативное воздействие на питтингостойкость металла.

Металлографические исследования металла вне зоны деформации показали, что и внешняя, и внутренняя поверхность реактора подвержены МКК (рис. 1). Глубина распространения МКК с внутренней стороны, контактирующей с рабочей средой, составляет 16,93...95,86 мкм. За зоной развития МКК наблюдаются полости протяженностью 65...400 мкм, расположенные на глубине 42,2...85,8 мкм от поверхности. От них вглубь металла распространяются межкристаллитные микротрещины протя-

женностью 12,5...25 мкм. На поверхности металла обнаружены также множественные питтинги, являющиеся центрами зарождения межкристаллитных трещин.

В структуре металла присутствуют избыточные фазы (α -феррит, σ -фаза, карбиды хрома, карбонитриды титана) и неметаллические включения – оксиды, сульфиды и оксисульфиды марганца и др. (рис. 2). Избыточные фазы и неметаллические включения неравномерно распределены в металле – их количество убывает от внутренней поверхности к внешней.

После травления четко выявляется разнотернистость аустенита – от 5 до 10 баллов по ГОСТ 5639 (рис. 3а). На границах зерен аустенита присутствуют строчечные выделения крупных сферических карбидов хрома, σ -фаза в виде обособленных частиц и тонких пластин, мелкодисперсные избыточные фазы (рис. 3б). Указанные структурные особенности свидетельствуют о напряженном состоянии металла и о его склонности к МКК и охрупчиванию.

Структура металла изменяется по мере продвижения от внутренней к внешней поверхности реактора – увеличивается количество α -феррита от 3...5% на внутренней поверхности до 8...10% в средней части стенки, двойников скольжения и аустенитных зерен с устойчивыми линиями скольжения. Наибольшее количество устойчивых линий скольжения в аустенитных зернах, декорированных мелкодисперсными вклю-

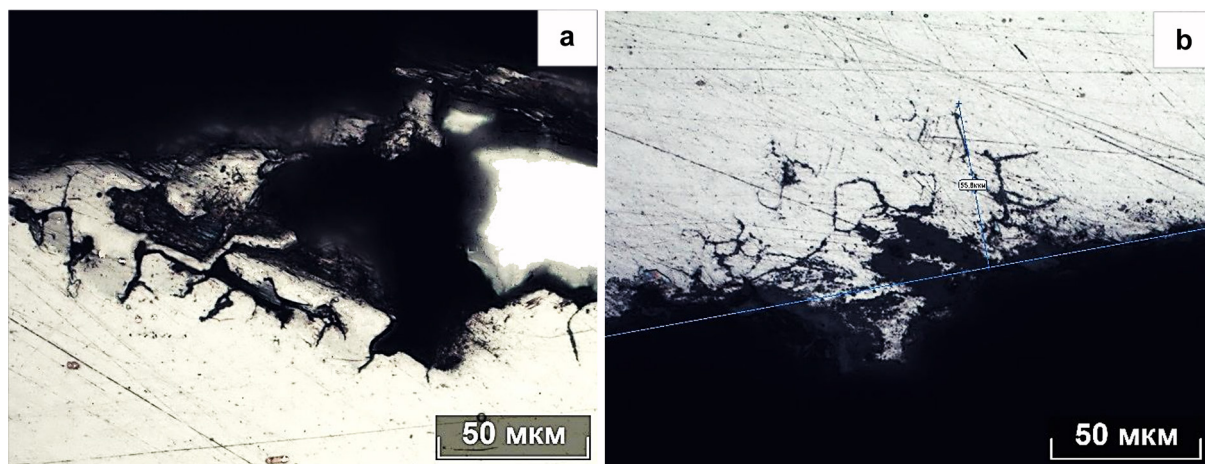


Рис. 1. Микрофотографии поперечного шлифа металла стенки реактора с ее внутренней (а) и внешней (б) стороны в недеформированной зоне

Fig. 1. Micrographs of the cross section of the reactor wall metal from its inner (a) and outer (b) sides in the undeformed zone

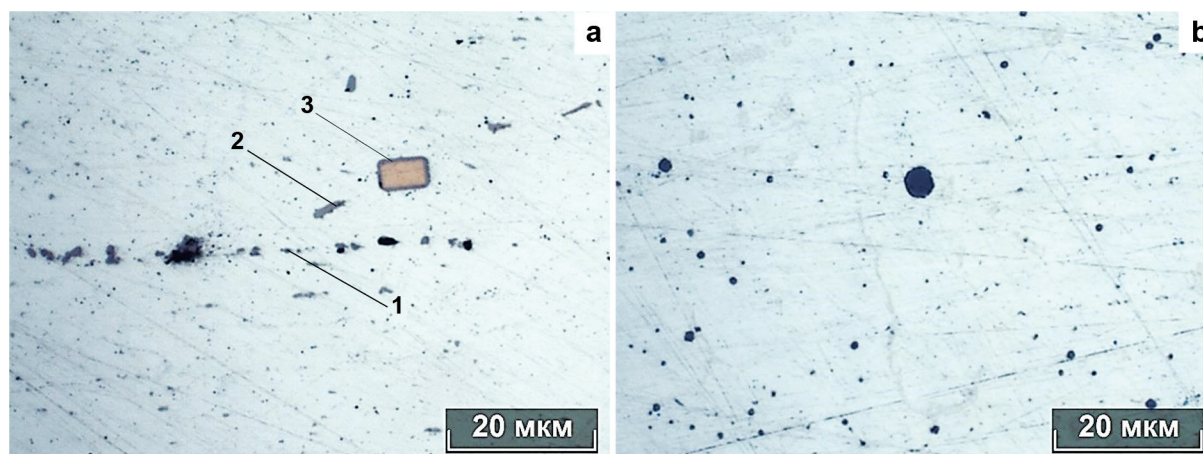


Рис. 2. Микрофотография металла: а – основной металл, 1 – оксидные неметаллические включения; 2 – сульфидные неметаллические включения; 3 – карбонитрид титана; б – металл сварного соединения

Fig. 2. Micrograph of metal: a – base metal, 1 – oxide non-metallic inclusions; 2 – sulfide non-metallic inclusions; 3 – titanium carbonitride; б – weld metal

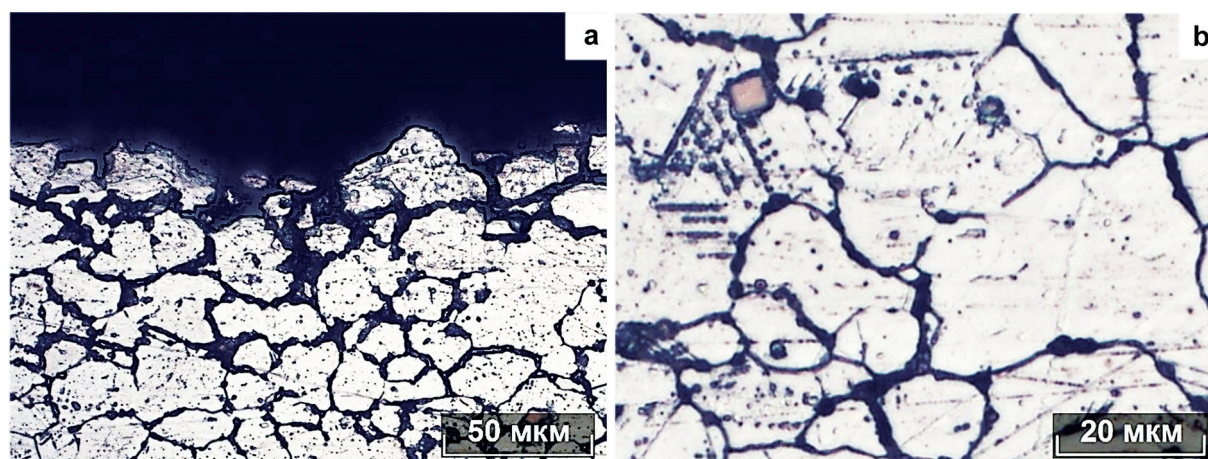


Рис. 3. Микрофотографии поперечного шлифа металла стенки реактора с внутренней стороны в недеформированной зоне после травления: а – 400; б – 1000

Fig. 3. Micrographs of the cross section of the reactor wall metal from its inner side in the undeformed zone after etching: а – 400; б – 1000

чениями, наблюдается на внешней поверхности стенки, что свидетельствует о наиболее напряженном состоянии ее структуры.

Причиной выявленных структурных изменений стали после ее эксплуатации является длительное – более 60-ти лет – пребывание металла при повышенных температурах (рабочая температура на внутренней поверхности реактора составляла 375...425 °С с периодическими перегревами до 600...650 °С). Выделение σ -фазы и избыточных карбидных фаз в аустенитных хромоникелевых сталях типа 18-10 возможно

при температурах 450...900 °С [6]. При недостатке Ti для полного связывания углерода в карбид периодические перегревы реактора до указанных температур должны приводить к выделению карбида $Cr_{23}C_6$. Коэффициент диффузии углерода (D) в аустените прямо пропорционален температуре и снижается при понижении температуры от 650 °С до 550 °С с $7,7 \cdot 10^{-8}$ до $1,4 \cdot 10^{-8}$ см²/сек [7]. При более низких температурах вероятно отклонение рассматриваемой зависимости от прямолинейной [8], однако и при этих условиях понижение температуры от 550 °С

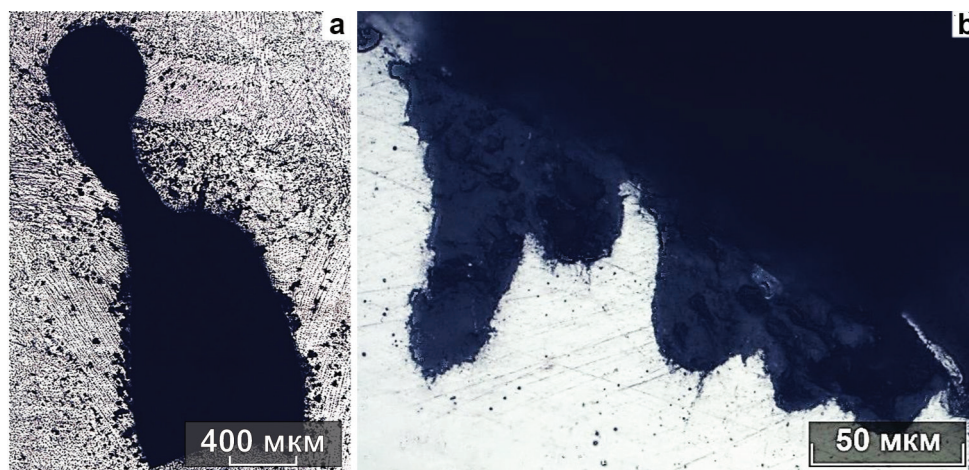


Рис. 4. Микрофотография металла сварного соединения: а – наружная сторона, непровар и окружающие его поры; б – питтинги на внутренней поверхности

Fig. 4. Micrograph of the weld metal: a – the outer side, unproved with the surrounding pores; b – pitting on the inner surface

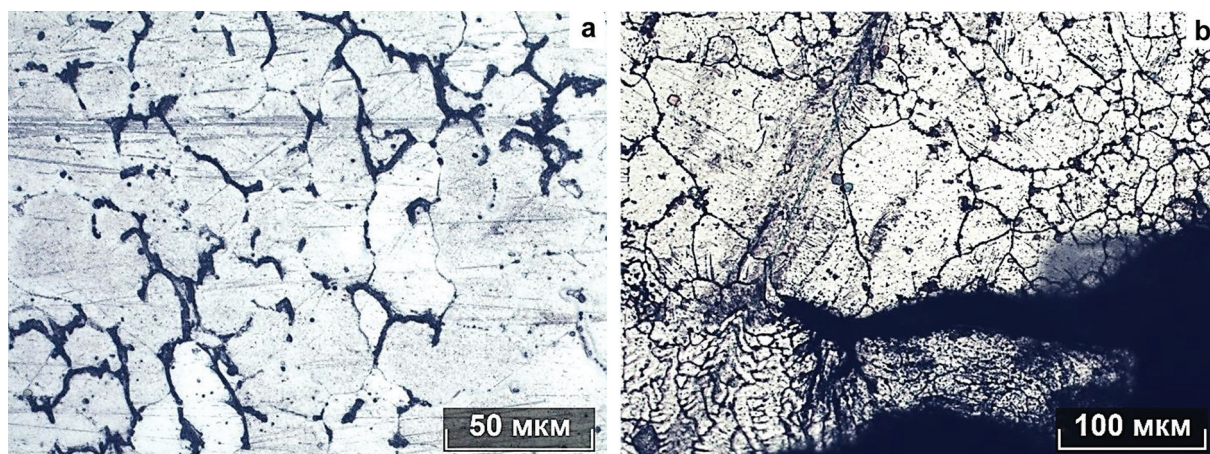


Рис. 5. Микрофотография металла после подтравливания, наружная сторона: а – сварное соединение; б – зона термического влияния

Fig. 5. Micrograph of the metal after etching, the outer side: a – welded joint; b – zone of thermal influence

до 450 °С приведет к снижению величины D более, чем на порядок величины. Такие скорости окажутся достаточными для образования строчечных выделений $Cr_{23}C_6$ по границам зерен стали, вызывающим их обеднение хромом, достаточном для развития МКК. Кроме того, имеются указания, что в условиях термоциклирования в интервале температур 450...650 °С скорость диффузии углерода в стали возрастает более, чем на 2 порядка величины по сравнению с изотермическими условиями [9]. Поскольку периодичность и длительность перегревов доподлинно не известна, можно

предположить, что и в условиях эксплуатации реактора имели место процессы термоциклирования, вызывающие увеличение D . Появление склонности стали 12Х18Н10Т к МКК после длительной эксплуатации при повышенных температурах наблюдалось и ранее для оборудования теплоэлектростанций, эксплуатирующегося при температуре 550 °С и выше [10].

Хорошо известно, что сварные соединения являются наиболее опасными участками при эксплуатации любой крупногабаритной металлической конструкции. Исследования участка металла обечайки

со сварным соединением показало наличие непроваров неправильной формы с порами вокруг них (рис. 4а). На внутренней поверхности сварного соединения, контактирующей с технологической средой, выявлены глубокие (глубиной до 140 мкм) единичные и слившиеся (шириной до 123,5 мкм и глубиной 22,5...85,6 мкм) питтинги, провоцирующие рост микротрещин (рис. 4б). Кроме того, обнаружены подповерхностные микротрещины, распространяющиеся вдоль наружной поверхности, размером до 33,58 мкм, поверхностные и подповерхностные полости (поры) различной конфигурации размером 3,25х69х25 мкм, неметаллические включения (рис. 2б). Подобная картина наблюдается и с внешней стороны реактора. Кроме того, обнаружено выпадение конгломератов металла размерами до 140х425 мкм.

После подтравливания обнаружено, что по всей толщине стенки реактора металл сварного соединения склонен к МКК (рис. 5а). В зоне термического влияния возможно также развитие крупных питтингов (рис. 5б).

Таким образом, после длительной эксплуатации реакторов каталитического крекинга нефти, изготовленных из нержавеющей стали типа X18H10T, происходит деградация металла, вызывающая появление склонности к МКК. По границам зерен металла происходит выделение карбидов хрома. Наиболее опасными, с точки зрения наличия коррозионных дефектов, участками поверхности реактора являются зона сварного соединения и зона термического влияния. С целью предотвращения коррозионных отказов, влекущих за собой возникновение пожаровзрывоопасных ситуаций, необходима периодическая диагностика коррозионного состояния оборудования.

Выводы

1. Определены коррозионные и механические свойства корпуса реактора каталитического крекинга нефти, изготовленного из нержавеющей стали Я1-Т (1Х18Н9Т), после его эксплуатации в течение более 60-ти лет.

2. Химический состав металла реактора предполагает выделение в его структуре неметаллических включений сульфида марганца, вызывающих развитие питтингов, и карбидов хрома, отвечающих за склонность к МКК.

3. После длительной эксплуатации механические свойства металла соответствуют нормативным значениям.

4. Длительная эксплуатация металла при температуре 375...425 °С с периодическими перегревами до 550...650 °С приводит к обогащению границ зерен карбидами $Cr_{23}C_6$, и вызывает потерю стойкости против МКК.

5. Коррозионные питтинги и ослабленные границы зерен металла являются промоторами возникновения коррозионных трещин.

6. Обязательным условием пожаровзрывобезопасной эксплуатации НПЗ является периодическая диагностика коррозионного состояния оборудования с целью выявления и своевременного устранения потенциально опасных участков, вероятность порывов которых с последующим изливом и возгоранием нефти и нефтепродуктов наиболее высока.

Литература

1. Пашкевич К.Л., Шишканов Б.А., Крикунов А.А. и др. Опыт применения «азотной подушки» при эксплуатации резервуарного парка с высокосернистой нефтью // Инженерная практика. – 2019. – № 10. – С. 66-70.
2. Фрейман Л.И., Реформатская И.И., Боголюбовский С.Д. Производство растворимости сульфида марганца в металле как параметр коррозионной стойкости нержавеющей стали // Защита металлов. – 1980. – Т. 16, № 6. – С. 714-717.
3. Фрейман Л.И., Реформатская И.И., Маркова Т.П. Взаимосвязь влияния легирующих элементов и сульфидных включений на пассивируемость и питтингостойкость нержавеющей сталей // Защита металлов. – 1991. – Т. 27, № 4. – С. 617- 625.
4. Фрейман Л.И., Реформатская И.И., Маркова Т.П. Повышение коррозионной стойкости сталей предотвращением образования включений сульфида марганца // Химическое и нефтяное машиностроение. – 1991. – № 10. – С. 20-22.
5. Реформатская И.И., Фрейман Л.И. Образование сульфидных включений в структуре сталей и их роль в процессах локальной коррозии // Защита металлов. – 2002. – Т. 37, № 5. – С. 511-516.
6. Ульянин Е.А. Коррозионностойкие стали и сплавы. Справочник. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1991. – 256 с.

7. Грузин П.Л., Бабилова Ю.Ф., Борисов Е.В. и др. Изучение подвижности атомов углерода в сталях и сплавах при помощи изотопа C_{14} // В сб.: Проблемы металлургии и физики металлов. – М.: Металлургиздат, 1958. – С. 327-365.

8. Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах. – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.

9. Забелин С.Ф. Химико-термоциклическая обработка конструкционных материалов. Монография. – Чита: Изд-во ЗабГПУ, 2006. – 176 с.

10. Реформатская И.И., Рыженков В.А., Родионова И.Г. и др. Коррозия поверхностей нагрева котельного оборудования электрических станций, изготовленного из стали 12X18H10T // Защита металлов. – 2003. – Т. 39, № 5. – С. 599-605.

Reference

1. Pashkevich, K. L., Shishkanov, B. A., Krikunov, A. A., and others (2019). Experience of using the «nitrogen cushion» when operating a tank farm with high-sulfur oil. *Engineering practice*, (10), 66-70.

2. Freiman, L. I., Reformatskaya, I. I., & Bogolyubsky, S. D. (1980). Product of the solubility of manganese sulfide in metal as a parameter of corrosion resistance of stainless steel. *Protection of metals*, 16(6), 714-717.

3. Freiman, L. I., Reformatskaya, I. I., & Markova, T. P. (1991). Relationship of the

influence of alloying elements and sulfide inclusions on passivation ability and pitting resistance of stainless steels. *Protection of metals*, 27(4), 617-625.

4. Freiman, L. I., Reformatskaya, I. I., & Markova, T. P. (1991). Increasing the corrosion resistance of steels by preventing the formation of inclusions of manganese sulfide. *Chemical and petroleum engineering*, (10), 20-22

5. Reformatskaya, I. I., Freiman, L. I. (2002). Formation of sulfide inclusions in the structure of steels and their role in local corrosion processes. *Protection of metals*, 37(5), 511-516.

6. Ulyanin, E. A. (1991). *Corrosion-Resistant steels and alloys*. Guide. 2nd ed., revised. and additional. Moscow: Metallurgy.

7. Gruzin, P. L., Babikova, Yu. F., Borisov, E. V. and others. (1958). Study of the mobility of carbon atoms in steel and alloys using the C_{14} isotope. in the book: Problems of metal science and metal physics. Moscow: Metallurgizdat, 327-365.

8. Bockstein, B. S. (1978). *Diffusion in metals*. Moscow: Metallurgy.

9. Zabelin, S. F. (2006). *Chemical and thermocyclic processing of structural materials*. Chita: Publishing house of ZabGPU.

10. Reformatskaya, I. I., Ryzhenkov, V. A., Rodionova, I. G., and others. (2003). Corrosion of heating surfaces of boiler equipment of electric stations made of steel 12X18N10T. *Protection of metals*, 39(5), 599-605.

Информация об авторах

Константинов Андрей Геннадьевич, ведущий инженер, ЗАО «ГИАП-ДИСТ центр», г. Москва, Российская Федерация

Лукьяненко Наталия Андреевна, к.т.н., главный специалист, ЗАО «ГИАП-ДИСТ центр», г. Москва, Российская Федерация

Реформатская Ирина Игоревна, д.х.н., с.н.с., профессор, Академия государственной противопожарной службы МЧС России, г. Москва, Российская Федерация

Information about authors

Andrey G. Konstantinov, leading engineer, GIAP-DIST center, Moscow, Russian Federation

Natalia A. Lukyanenko, Ph.D. in Technical Sciences, chief specialist, GIAP-DIST center, Moscow, Russian Federation

Irina I. Reformatskaya, Doctor of Chemistry, Professor, senior researcher, Academy of the State Fire Service of Emercom of Russia, Moscow, Russian Federation



**КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА
ОТ КОРРОЗИИ –
ОБЩИЕ ВОПРОСЫ**

**CORROSION AND PROTECTION
AGAINST CORROSION –
GENERAL ISSUE**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.96.2-7.

**Органические ингибиторы коррозии стали
(аналитический обзор публикаций)**

С.А. Терюшева✉

Балтийская государственная академия рыбопромыслового флота
«Калининградский государственный технический университет»,
РФ, 236035, г. Калининград, ул. Молодежная, д. 6

e-mail: STerjusheva@mail.ru

Аннотация. Анализ публикаций для изучения органических ингибиторов коррозии стали в средах с сероводородом при участии микроорганизмов. Установление связи между структурой органических соединений и составом их молекул с их эффективностью ингибирующего коррозию стали действия. Влияние органических соединений (фенолов, кетонов и хинонов) на процесс коррозии металла. Изучение уменьшения скорости катодного или анодного процессов в зависимости от строения молекул органических соединений и *pH* среды. Выбор ингибиторов для подавления коррозии при участии микроорганизмов с учетом специфичности их действия на данный микроорганизм и длительности сохранения своих ингибирующих свойств – они не должны активироваться другими веществами среды, к ним у микроорганизма не должна развиваться устойчивость. Механизм действия ингибитора зависит от состава его молекул, природы коррозионной среды и металла. Общей стадией является адсорбция его молекул на металле, зависящая, прежде всего, от его электронной структуры, определяющей возможности хемосорбции на поверхности металла, а также от заряда поверхности металла и частиц органических соединений, активных как ингибиторы коррозии.

Ключевые слова: органическое соединение, структура, микроорганизм, ингибитор, сталь, фенолы, кетоны, хиноны, сероводородная коррозия.

Для цитирования: Терюшева С.А. Органические ингибиторы коррозии стали (аналитический обзор публикаций) // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 2. – С. 60-65. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.96.2-7.

Статья получена: 01.05.2020, опубликована 01.06.2020.

**Organic inhibitors of steel corrosion
(analytical review of publications)**

S.A. Teryusheva✉

Baltic State Academy of Fishing Fields
«Kaliningrad State Technical University»,
ul. Molodezhnaya St. 6, Kaliningrad, 236035 Russia

e-mail: STerjusheva@mail.ru

Abstract. Analysis of publications is presented on studies of organic steel corrosion inhibitors in environments with hydrogen sulfide with the participation of microorganisms. A relationship is identified between the structure of organic compounds and the composition of their molecules and their efficiency in inhibition of steel corrosion. The effect of organic compounds (phenols, ketones, and quinones) on the metal corrosion process is discussed. A decrease in the rate of cathodic or anodic processes is studied, as dependent on the structure of molecules of organic compounds and *pH* of the medium. The choice of inhibitors for suppression of corrosion with participation of microorganisms is considered with account for the specificity of their action on a given microorganism and duration of their inhibiting properties: they must not be activated by other substances in the medium, the microorganism must not develop resistance. The mechanism of action of the inhibitor depends on the composition of its molecules, the nature of the corrosive medium and metal. The general stage is the adsorption of its molecules on the metal, depending, in the first instance, on its electronic structure that determines the possibility of chemisorption on the metal surface, as well as on the charge of the metal surface and particles of organic compounds acting as corrosion inhibitors.

Keywords: organic compound, structure, microorganism, inhibitor, steel, phenols, ketones, quinones, hydrogen sulfide corrosion.

For citation: Teryusheva, S. A. (2020). Organic inhibitors of steel corrosion (analytical review of publications). *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(2), 60-65. doi:10.31615/j.corros.prot.2020.96.2-7.

Received: May 01, 2020. Published: June 01, 2020.

Органические соединения (ОС) могут уменьшать скорости катодного или анодного процессов в зависимости от строения их молекул и pH среды.

Считают, что ингибитор для подавления коррозии при участии микроорганизмов (Мо) должен быть выбран с учетом специфичности его действия на данные Мо и длительно сохранять свои ингибирующие свойства: не активироваться другими веществами среды, к нему у Мо не должна развиваться устойчивость [1, 2].

Механизм действия ингибитора (Ин) зависит от состава его молекул, природы коррозионной среды и металла. Общей стадией является адсорбция его молекул на металле, зависящая, прежде всего, от его электронной структуры, определяющей возможности хемосорбции на поверхности металла, а также от заряда поверхности металла и частиц ОС, активных как ингибиторов коррозии.

О заряде поверхности металла удобно судить по φ -шкале потенциалов [3] Антропова по формуле (1):

$$\varphi = \varphi_{Me} - \varphi_{\theta=0}^{Me}, \quad (1)$$

где φ_{Me} – электродный потенциал при данных условиях (состав раствора и t°);

$\varphi_{q=0}^{Me}$ – потенциал нулевого заряда металла.

Физическая адсорбция («электросорбция») является чисто кулоновским взаимодействием частицы ОС с поверхностью металла. Фрумкин и Аязян определили, что при отсутствии ПАВ в среде $\varphi_{q=0}^{Fe} = -0,37$ В. При кислотной коррозии железа (стали) $\varphi_{Fe/среда} = -0,26 \dots -0,27$ В и поверхность железа заряжена положительно, поскольку $\varphi_{данн. усл. Fe/среда} = -0,26 \dots -(-0,37) = (+) 0,11$ В. В соответствии с (-) знаком φ потенциала, на поверхности корродирующего железа (стали) должна происходить электросорбция, хемосорбироваться анионные ПАВ, но среди них нет эффективных ингибиторов коррозии.

Исходя из вышеизложенного, при выборе ПАВ как ингибиторов коррозии, учитывают длину и разветвленность радикалов, поверхность металла, экранируемую адмолекулой ингибитора коррозии, положение и количество кратных связей в ней. Для электросорбции важна электронная структура

молекул, в т.ч. электронная плотность на их адсорбционных центрах, определяемая природой и положением электронодонорных и акцепторных заместителей [4].

Вода адсорбируется на металле (Me) по электронодонорному или H^+ -донорному механизму. Электронодонорные ОС вытесняют адсорбированную по первому типу воду. H^+ -донорные ОС могут или присоединяться к воде, или замещать ее на поверхности металла. Адсорбируемость их при этом зависит как от электронной плотности на гетероатоме, так и от активных H -атомов, что дает большую защиту.

Адсорбция ОС и строение двойного электрического слоя (ДЭС) на металле зависит от вклада диполя H_2O в эффективный μ ОС, изменяющийся вслед за зарядом поверхности. Величина μ изменяется при вытеснении органическими молекулами растворителя. Уменьшение μ ухудшает физическую адсорбцию, но несущественно влияет на хемосорбционные молекулы.

Влияние природы растворителя и Me на адсорбцию ОС связано как с вытеснением растворителя, так и с изменением E сольватации, «отталкивающего» взаимодействия между ионами и нейтрализующим действием противоионов при изменении расстояния между слоями ДЭС.

В неводных растворителях разряжается упаковка адмолекул, возрастают их ориентация на поверхности и π -электронное взаимодействие, что не всегда проявляется в изменении аттракционного взаимодействия [5].

Возможное стимулирование некоторыми ОС коррозии или только разряда H_3O^+ при участии ОС имеет ряд объяснений: 1) увеличение отрицательного адсорбционного потенциала (φ_1); 2) снижение η (H_2) при каталитическом действии ОС; 3) изменение энергии связи $H-Me$; 4) изменение природы катодного процесса; 5) образование хорошо растворимых комплексов Me^{2+} -адмолекула, снижающих перенапряжение ионизации металла [6, 7].

H_2S в коррозионной среде проявляет синергетический эффект с катионоактивными ОС, образуя адсорбционные пленки, изолирующие от среды поверхность металла.

Эффективными ингибиторами могут быть ОС, химически невзаимодействующие

с H_2S , но способные вытеснять молекулы и ионы H_2S с поверхности металла или блокирующие слои H_2S молекулами или ионами Ин. Это возможно, например, если катионы ОС при отрицательном заряде поверхности Me электросорбируются или хемосорбируются на слое H_2S на Me . Если адмолекулы ОС вытесняются сероводородом с Me , адсорбируясь на слое H_2S , то эффективность ингибирующего коррозию действия (ЭИКД) в H_2S -средах уменьшается.

Синергетический эффект H_2S обусловлен тем, что HS^- на Fe облегчают адсорбцию ингибиторов катионного типа R^+ , давая прочное поверхностное соединение $Fe(H-S-R)$, которое не поставляет протонов для катодного процесса и затрудняет анодную ионизацию металла.

Отрицательные концы диполей $Fe(HS^-)$ направлены к раствору, что снижает $\phi_{q=0}^{Fe}$. Образование диполей и увеличение отрицательного заряда поверхности Fe способствует адсорбции органических катионов, которые блокируют концы диполей и, согласно [3, 8, 9], обуславливают появление положительного ϕ – потенциала, что уменьшает скорости катодного и анодного процессов.

Максимальная адсорбция ОС должна достигаться вблизи $\phi_{q=0}^{Fe} = -0,37$ В. При отсутствии двойного слоя специфическая адсорбция ПАВ протекает беспрепятственно.

При $\phi_i > 0$, дипольные молекулы ОС обращены к поверхности металла положительным концом. При $\phi_i < 0$ – наоборот.

Анионные ПАВ смещают $\phi_{q=0}^{Fe}$ в сторону более отрицательных значений. Молекулярные ПАВ ориентируются положительным концом диполя (углеводородными группами) к раствору за счет сил отталкивания, также понижения σ , создавая $\phi_i > 0$, как и катионы.

Антропов, Иофа, Ротинян и Левин в 1950-70-х г.г., на основе умозрительных заключений, из несложных экспериментов объяснили поведение ОС на корродирующем металле [10-14].

Метсик и др. [15] ингибирующее действие фенолов объясняли ростом на стали защитной пленки продуктов их окисления и убылью O_2 в среде.

Прочность адсорбционной связи «ме-

талл – ингибитор» возрастает, а ЭИКД увеличивается, если в его молекуле имеется несколько функциональных групп – центров адсорбции, однако имеются исключения [7, 8, 16, 17].

Резорцин, гидрохинон, пирогаллол, орто-, мета- и пара- крезолы, α - и β - нафтолы известны как Ин коррозии меди и латуни в щелочных средах. ЭИКД фенолов можно повышать добавлением OH или NH_2 групп. ЭИКД тиофенолов объясняют их хемосорбцией на поверхности металла. Электрохимические исследования показали преимущественное торможение фенолами кислородной деполяризации [18].

На основе квантовохимических расчетов молекул типа RnX ($X = N, O, P, S, Se, As$) установлено, что прочность связи гетероатома с Fe и, очевидно, ингибирующее действие (ИД) зависит от способности электронов гетероатома заполнять d -орбитали атомов Fe . Способность взаимодействовать с Fe у гетероатомов возрастает в ряду: $O < N < P < S < Se$, а электроотрицательность этих элементов снижается слева направо.

Действие ингибиторов-акцепторов электронов связывают [19] с образованием окисной пленки на Me . Но пассивное состояние может вызываться не ею, а изменением адсорбированным O_2 электронной структуры границы раздела Me – оксид.

Разветвленные углеводородные радикалы рядом с функциональной группой – центром адсорбции – уменьшают эффективность ингибирующего действия вследствие затруднения ориентации молекулы на поверхности Me .

Тройная связь, особенно концевая $C \equiv C$, улучшает адсорбцию молекул ОС эффективнее двойной. Такие молекулы адсорбируются химически неизменными за счет π -электронов на поверхностных атомах Me , но возможна диссоциативная адсорбция. Высокая подвижность электронного облака кратных связей делает молекулы очень реакционноспособными. Поэтому эти ОС могут служить катодными деполяризаторами ряда H_3O^+ и заметно стимулировать процесс коррозии.

В отсутствие выраженного атома – центра адсорбции, его роль выполняют ненасыщенные связи, имеющие π -электроны.

Это создает возможность образования поверхностных π -комплексов. Адсорбционный эффект кратных связей на ингибиторную способность ОС доминирует над действием других функциональных групп.

Из соединений с $C=C$ связями наиболее эффективны молекулы с сопряженными или ароматическими системами, которые ориентируются параллельно поверхности металла за счет взаимодействия электронов всех двойных связей с металлом, но могут менять ориентацию при увеличении степени заполнения поверхности и изменения знака ее заряда.

Возрастающее влияние на электронодонорную и электроноакцепторную адсорбционную способность ОС: $COOH > OH$, NH_2 , $SH > CO$, CHO , $COOR > Cl$, Br , I ; $COOH$, $OH > NH_2 > NO_2 > CH_3$, H .

Молекулы ОС, содержащие активные группы-доноры электронов ($-CN$, $-CNS$, $-CNO$, $=CO$, $-CHO$, $-NH_2$), хемосорбируются на Me с незаполненными электронными d -орбиталями.

Введение электронодонорных радикалов увеличивает защитное действие ароматических и гетероциклических соединений. Алкильные заместители в пара- и орто- положениях, увеличивающие электронную плотность (δ) на адсорбционном центре по эффектам сверхсопряжения (R) и индукционного (I), повышают больше I , чем R в мета-положении, действующие только индукционно.

Эффективности адсорбции и ИД можно характеризовать потенциалом ионизации J_{OC} , чем он меньше, тем легче протекает адсорбция.

Асимметричные ОС эффективнее по ИД, чем симметричные строения [7, 8, 16, 17, 20].

Кетоны дают локализованную донорно-акцепторную связь через электроны $O=CO$ группы и вакантные подуровни переходных Me . Адсорбция может происходить и за счет радикалов R_1 и R_2 кетона R_1R_2CO , что наиболее вероятно при ароматическом характере радикалов или когда они являются электронодонорными заместителями [6].

Наряду с электронодонорными радикалами, существенное влияние на ИД оказывают также Hal -электроноакцепторные заместители. Наиболее эффективны ОС,

в молекулах которых Hal находится в мета-положении, сильно понижают δ [17].

Хемосорбция ионов галоидов на железе возрастает в ряду: $F < Cl < Br < I$.

Чем сильнее специфическое взаимодействие анион- Me , тем при более отрицательных зарядах поверхности Me электростатическое отталкивание превышает специфическое притяжение [13].

Особенно ярко выражена хемосорбция I , имеющего легко деформируемую электронную оболочку. О механизме синергетического эффекта не существует единого мнения.

Июфа [10] рассматривал адионы Hal как соединительные мостики между Me и катионами ОС, облегчающие их адсорбцию. Увеличение энергии адсорбции (E_{ads}) катионов ОС ведет к вытеснению H_2O с поверхности металла.

По Фрумкину [4], повышение защитного действия многих катионов ОС связано с изменением потенциала $\phi_{q=0}^{Me}$. При адсорбции Hal их заряд непосредственно принадлежит поверхности Me , и $\phi_{q=0}^{Fe}$ смещается к более положительным потенциалам. Если поверхность Me при стационарном потенциале в коррозионной среде заряжается отрицательно, то катионы ОС электростатически силами удерживаются на поверхности Me . Резкое уменьшение $C_d(Fe)$ в присутствии Hal свидетельствует об их химическом взаимодействии с поверхностными атомами железа.

При достаточно отрицательных зарядах Me , I не адсорбируются на Fe . При положительных – происходит хемосорбция I и перенапряжение выделения водорода $\eta(H_2)$ повышается.

Антропов [3, 11, 12] считает, что синергизм Hal катионов ОС связан с характером взаимодействия адсорбированных частиц с поверхностью Me . «Отталкивающее» взаимодействие одноименно заряженных катионов ОС в поверхностном слое сменяет «притягивающее» взаимодействие Hal -ОС (катион) при совместной адсорбции, что упрочняет связь и уплотняет адсорбционную пленку.

Литература

1. Андреев Е.И., Козлова И.А. Литотроф-

ные бактерии и микробиологическая коррозия. – Киев: Наук. Думка, 1977. – 164 с.

2. Козлова И.А. Микробиологическая коррозия и защита от нее. – Киев: Общество «Знание» Украинской ССР, 1982. – 15 с.

3. Антропов Л.И., Панасенко В.Ф. О механизме ингибирующего действия органических веществ в условиях сероводородной коррозии металлов // Итоги науки и техники. Серия: Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 1975. – Т. 4. – С. 46-51.

4. Фрумкин А.Н. Поверхностные явления в электрохимии // Успехи химии. – 1946. – Т. XV, Вып. 4. – С. 385-402.

5. Экилик В.В., Григорьев В.П. Природа растворителя и защитное действие ингибиторов коррозии. – Ростов.: РГУ, 1984. – 192 с.

6. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – Л.: Химия, 1986. – 144 с.

7. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. – М.: Наука, 1968. – 333 с.

8. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1977. – 352 с.

9. Вигдорович В.И., Синютин С.Е., Бокарева Л.В. Ингибирование сероводородной коррозии и наводороживание стали в слабокислых минерализованных средах // Коррозия: материалы, защита. – 2003. – № 2. – С. 35-39.

10. Иофа З.А. О механизме действия поверхностно-активных веществ на электрохимические реакции и коррозионные процессы // Ингибиторы коррозии. – М.: Профиздат, 1957. – Т. 2 – С. 26-35.

11. Антропов Л.И. Поверхностная активность и ингибирующее действие органических веществ // Ингибиторы коррозии. – М.: Профиздат, 1957. – Т. 2 – С. 36-43.

12. Антропов В.И., Погребова И.С. Связь между адсорбцией органических соединений и их влияние на коррозию металлов в кислых средах // Итоги науки и техники. Серия: Коррозия и защита от коррозии. – М.: ВИНТИ, 1973. – С. 27.

13. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шашина И.А. Теоретическая электрохимия. – Л.: Химия, 1981. – 424 с.

14. Левин И.А., Кузюков А.Н. Влияние производных антрахинона на электрохимические свойства нержавеющей стали и титана // Защита металлов. – 1975. – Т. XI. – Вып. 2. – С. 175-177.

15. Метсик Р.Э., Тюрксон Х.Р., Силлак Х.И. Механизм действия фенолов на коррозию стали // Защита металлов. – 1972. – Т. VIII. – Вып. 3. – С. 304-308.

16. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. Справочник. – М.: Металлургия, 1986. – 175 с.

17. Григорьев В.П., Экилик В.В. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии. – Ростов: РГУ, 1978. – 184 с.

18. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов: обзор лит. / И.К. Маршakov, А.В. Введенский, В.Ю. Кондрашин, Г.А. Боков. – Воронеж: ВГУ, 1984. – 205 с.

19. Тимашев С.Ф. О механизме действия ингибиторов коррозии // Защита металлов. – 1980. – Т. XVI, Вып. 2. – С. 176-179.

20. Нечаев Е.А. Хемосорбция органических веществ. – Харьков: Выща школа, 1989. – 144 с.

References

1. Andreyuk, E. I., Kozlova, I. A. (1977). *Lithotrophic bacteria and microbiological corrosion*. Kiev: Science Dumka.

2. Kozlova, I. A. (1982). *Microbiological corrosion and protection against it*. Kiev: The Knowledge Society of the Ukrainian USSR.

3. Antropov, L. I., Panasenko, V. F. (1975). On the mechanism of the inhibitory effect of organic substances under conditions of hydrogen sulfide corrosion of metals. *Corrosion and protection against corrosion*, 4, 46-112.

4. Frumkin, A. N. (1946). Surface phenomena in electrochemistry. *Russian Chemical Review*. XV(4), 385-402.

5. Ekilik, V. V., Grigoryev, V. P. (1984). *The nature of the solvent and the protective effect of corrosion inhibitors*. Rostov: RSU.

6. Reshetnikov, S. M. (1986). *Inhibitors of acid corrosion of metals*. Leningrad: Chemistry.

7. Damaskin, B. B., Petri, O. A., & Batrakov, V. V. (1968). *Adsorption of organic compounds on electrodes*. Moscow: Nauka.

8. Rosenfeld, I. L. (1977). *Corrosion inhibitors*. Moscow: Chemistry.

9. Vigdorovich, V. I., Sinyutina, S. E., & Bokareva, L. V. (2003). Inhibition of hydrogen sulfide corrosion and hydrogenation of steel in slightly acidic mineralized media. *Corrosion: materials, protection*, 2, 35-39.

10. Yofa, Z. A. (1957). On the mechanism

of action of surface-active substances on electrochemical reactions and corrosion processes. *Corrosion inhibitors*, (2), 26-35.

11. Antropov, L. I. (1957). Surface activity and inhibitory effect of organic substances. *Corrosion inhibitors*, (2), 36-43.

12. Antropov, V. I., Pogrebova, I. S. (1973). The relationship between the adsorption of organic compounds and their effect on the corrosion of metals in acidic environments. *Corrosion and corrosion protection*, 27.

13. Rotinyan, A. L., Tikhonov, K. I., Shashina, I. A. (1981). *Theoretical electrochemistry*. Leningrad: Chemistry.

14. Levin, I. A., Kuzyukov, A. N. (1975). The effect of anthraquinone derivatives on the electrochemical properties of stainless steels and titanium. *Protection of Metals*, XI(2), 175-177.

15. Metsik, R. E., Turkson, H. R., Sillak, H. I.

(1972). The mechanism of action of phenols on steel corrosion. *Protection of Metals*, VIII(3), 304-308.

16. Ivanov, E. S. (1986). *Metal corrosion inhibitors in acidic environments*. Directory. Moscow: Metallurgy.

17. Grigoriev, V. P., Ekilik, V. V. (1978). *Chemical structure and protective effect of corrosion inhibitors*. Rostov: RSU.

18. Marshakov, I. K., Vvedensky, A. V., Kondrashin, V. Yu., & Sides, G. A. (1984). *Anodic dissolution and selective corrosion of alloys: a review of lit.* Voronezh: Voronezh State University.

19. Timashev, S. F. (1980). On the mechanism of action of corrosion inhibitors. *Protection of metals*, XVI (2), 176-179.

20. Nechaev, E. A. (1989). *Chemisorption of organic substances*. Kharkov: Vyscha school.

Информация об авторе

Терюшева Светлана Александровна, к.х.н., доцент секции Прикладной химии, кафедра химии, Балтийская государственная академия рыбопромыслового флота «Калининградский государственный технический университет», г. Калининград, Российская Федерация

Information about author

Svetlana A. Teryusheva, Ph.D. in Chemistry, assistant professor, Section of Applied Chemistry, Department of Chemistry, Baltic State Academy Fishing Fields «Kaliningrad State Technical», Kaliningrad, Russian Federation

И.Е. Шпак, Л.Н. Ольшанская

Вода. Ее свойства и очистка

Объем издания: 13 п.л. (208 стр.)

Стоимость 320 руб.



Рассматриваются физические, химические, термодинамические свойства воды и основные требования, предъявляемые к ее качеству. Проанализированы способы очистки питьевой и сточных вод с использованием разнообразных схем и оборудования. Рассмотрено влияние различных факторов на эффективность процессов очистки и обобщены результаты практического применения основных методов.

Пособие предназначено для студентов специальностей «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», «Инженерная защита окружающей среды», «Экология», а также других экологических, технологических и технических специальностей. Может быть использовано инженерами-экологами промышленных предприятий; специалистами, работающими в комитетах по природопользованию, в санитарно-эпидемиологических центрах; научными работниками.



doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.96.2-8.

Сравнение коррозионно-защитных свойств химико-каталитических покрытий Ni-P и Ni-W-P

А.Б. Дровосеков✉

Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
РФ, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, к. 4

e-mail: drovosekov_andr@mail.ru

Аннотация. Проведены сравнительные исследования коррозионно-защитных свойств химико-каталитически полученных покрытий *Ni-W-P* и *Ni-P* – пористости, стойкости в атмосфере соляного тумана и анодной электрохимической активности в растворе серной кислоты. Исследованные покрытия были получены из растворов с глицином в качестве основного лиганда и содержали 10,2...15,6 ат.% фосфора и до 3,3 ат.% вольфрама. Показано, что покрытия *Ni-W-P* с содержанием вольфрама 2,3...3,3 ат.% толщиной 15 мкм имеют существенно более низкую пористость по сравнению с никель-фосфорными покрытиями той же толщины. Также установлена заметно лучшая стойкость покрытий *Ni-W-P* в атмосфере соляного тумана, степень коррозионного поражения которых меньше, чем у покрытий *Ni-P*, и относительно мало зависит от продолжительности выдержки в коррозионно-активной среде. Анализ анодных поляризационных кривых показал практически одинаковую электрохимическую активность при растворении в серной кислоте покрытий *Ni-P* и *Ni-W-P*. Оба данных типа химико-каталитических покрытий показали заметно лучшую склонность к анодному растворению, чем чистый никель. С учетом полученных экспериментальных данных сделан вывод о более высоких защитных характеристиках покрытий *Ni-W-P* по сравнению с никель-фосфорными покрытиями. Основной причиной худших защитных свойств покрытий *Ni-P* является их относительно высокая пористость.

Ключевые слова: коррозионно-защитные свойства, химико-каталитические покрытия, *Ni-P*, *Ni-W-P*.

Для цитирования: Дровосеков А.Б. Сравнение коррозионно-защитных свойств химико-каталитических покрытий Ni-P и Ni-W-P // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 2. – С. 66-71. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.96.2-8.

Статья получена: 21.01.2020, опубликована: 01.06.2020.

Comparison of corrosion resistance properties of Ni-P and Ni-W-P coatings obtained by electroless deposition

A.B. Drovosekov✉

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS,
31/4, Leninskiy pr., Moscow, 119071, Russian Federation

e-mail: drovosekov_andr@mail.ru

Abstract. Corrosion resistance properties, such as porosity, stability in the atmosphere of *NaCl* mist, and anodic electrochemical activity in a sulfuric acid solution are studied and compared for *Ni-W-P* and *Ni-P* coatings obtained by electroless deposition. The studied coatings were obtained from solutions with glycine as the main ligand and contained 10.2 to 15.6 at.% of phosphorus and up to 3.3 at.% of tungsten. It is shown that *Ni-W-P* coatings with a tungsten content of 2.3 to 3.3 at.% and a thickness of 15 μm have a significantly lower porosity as compared with nickel-phosphorus coatings of the same thickness. Also, significantly better stability of *Ni-W-P* coatings in a *NaCl* mist atmosphere was observed, their corrosion damage degree is less than that of *Ni-P* coatings, and relatively little depends on the duration of exposure in a corrosive environment. Analysis of anodic polarization curves showed an almost similar electrochemical activity upon dissolution of *Ni-P* and *Ni-W-P* coatings in sulfuric acid. Both these types of electroless coatings showed a markedly better tendency to anodic dissolution than pure nickel. Taking into account the obtained experimental data, a conclusion is made as to the better protective characteristics of *Ni-W-P* coatings in comparison with nickel-phosphorus coatings. The main reason of the inferior protective properties of *Ni-P* coatings is their relatively high porosity.

Keywords: corrosion resistance properties, electroless coatings, *Ni-P*, *Ni-W-P*.

For citation: Drovosekov, A. B. (2020). Comparison of corrosion resistance properties of Ni-P and Ni-W-P coatings obtained by electroless deposition. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(2), 66-71. doi:10.31615/j.corros.prot.2020.96.2-8.

Received: January 21, 2020. Published: June 01, 2020.

Введение

Важной областью применения химико-каталитических покрытий *Ni-P* является защита деталей из металлов от воздействия окружающей среды. Никель и его сплав с фосфором проявляют свойство катода по отношению к электроотрицательным металлам и сплавам (сталь, алюминий и др.) и могут защитить последние от коррозионного разрушения только в случае отсутствия пор в покрытии. Количество пор и их размер обычно коррелируют с толщиной покрытия – чем толщина покрытия больше, тем оно менее пористое. В случае необходимости защиты деталей от коррозии метод химико-каталитического осаждения часто имеет преимущество перед электрохимическим никелированием за счет возможности создания малопористых и практически равномерных покрытий по всей поверхности покрываемого изделия, даже в случае покрытия деталей сложной конфигурации.

Способом улучшения коррозионно-защитных свойств никельфосфорных покрытий служит их легирование вольфрамом с получением трехкомпонентного сплава *Ni-W-P*. Высокие коррозионно-защитные характеристики покрытий из данного сплава отмечаются авторами работ [1-5]. Например, в работе [1] указано, что включение всего 1,5 вес.% вольфрама в химико-каталитическое покрытие *Ni-P* увеличивает его сопротивление коррозии в 180 раз, а, согласно [4], аморфные покрытия *Ni-W-P* обладают очень высоким сопротивлением к коррозии в кислых растворах. В связи с этим представляло интерес исследование коррозионно-защитных свойств химико-каталитически осажденных *Ni-W-P* покрытий, а также сопоставление коррозионного поведения таких покрытий и химико-каталитически полученных покрытий *Ni-P*. В настоящей работе исследовали: пористость покрытий, их коррозионную стойкость в атмосфере соляного тумана и анодную электрохимическую активность в растворе серной кислоты.

Методики экспериментов

Никельфосфорные покрытия получали из стандартного глицинсодержащего раствора химико-каталитического никелирования [6] следующего состава (г/л):

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 25; $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – 10; глицин – 15; $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 30; PbS – 2 ppm; pH 5,5 (NaOH); $t = 90^\circ\text{C}$; отношение покрываемой площади поверхности (S) к объему раствора (V) $S/V = 0,5$.

Покрытия *Ni-W-P* осаждали из раствора с глицином и яблочной кислотой в качестве лигандов [7]. Состав раствора (г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 14; $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 8,25...41,25; глицин – 15; яблочная кислота – 3,38...16,88; $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 31,8; PbCl_2 – 2 ppm; pH 7,0 (NaOH); $t = 90^\circ\text{C}$; $S/V = 0,5$. Вольфрамат натрия и яблочную кислоту вводили в раствор в виде растворенной в воде эквимольной смеси. 1 литр такой смеси содержал 0,5 М (165 г/л) $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 0,5 М (67 г/л) яблочной кислоты.

Состав сплавов *Ni-P* и *Ni-W-P* определяли электронно-зондовым рентгено-спектральным микроанализом на сканирующем электронном микроскопе JSM U3 фирмы “JEOL” (Япония) с энергодисперсионным спектрометром WinEDS фирмы “Eutex” (ФРГ). Морфологию покрытий также исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM U3.

Химико-каталитическое осаждение никелевых сплавов производили на пластины из стали Ст3 (размеры 50х50х3 мм, площадь поверхности около 0,5 дм²) для исследования пористости и коррозионной стойкости покрытий в атмосфере соляного тумана. Для подготовки стальных пластин перед химико-каталитическим осаждением их первоначально подвергали анодному электрохимическому обезжириванию в электролите состава (г/л): Na_2CO_3 – 40; Na_3PO_4 – 40; $t = 60^\circ\text{C}$; $i_a = 5 \text{ А/дм}^2$ продолжительность – 2 минуты. После обезжиривания стальные пластины промывали в воде, активировали в 15 %-ом растворе соляной кислоты ($t = 18...25^\circ\text{C}$, продолжительность – 30 секунд), промывали в дистиллированной воде и переносили в раствор химико-каталитического осаждения.

Пористость покрытий определяли стандартным методом наложения фильтровальной бумаги [8].

Анодную электрохимическую активность покрытий *Ni-P* и *Ni-W-P* исследовали методом получения анодных потенциодинамических кривых (скорость развертки потен-

циала – 2 мВ/с) в 1 Н растворе H_2SO_4 при температуре 25 °С. Потенциостатом служил прибор ИПС производства ИФХЭ РАН, совмещенный с компьютером. Измерения проводили относительно хлорсеребряного электрода сравнения, снабженного заполненным насыщенным раствором K_2SO_4 соляным мостиком. В качестве подложки для осаждения покрытий никелевыми сплавами использовали образцы из чистой (99,9 %) никелевой фольги с рабочими размерами 10x25x0,2 мм и площадью поверхности около 5 см². Перед осаждением покрытий никелевые подложки подвергали травлению в растворе следующего состава: H_3PO_4 (80 %-ая) – 70 об.%; HNO_3 (65 %-ая) – 30 об.%; $t = 90...95$ °С; продолжительность – 5 секунд. После травления образцы промывали дистиллированной водой и переносили в раствор химико-каталитического никелирования.

Экспериментальная часть

Пористость химико-каталитически осажденных сплавов определяли для покрытий толщиной 15 мкм. Исследована пористость покрытия $Ni-P$ и покрытий $Ni-W-P$, полученных при разной концентрации $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ в растворе. Результаты определения пористости для покрытий разного состава приведены в табл.

Как видно из таблицы, покрытие $Ni-P$ и покрытие $Ni-W-P$, полученные при низкой концентрации вольфрамата натрия в растворе (8,25 г/л), имеют заметно большую пористость, чем покрытия $Ni-W-P$, осажденные при

более высоких концентрациях $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ в растворе (16,5...41,25 г/л). Самую низкую пористость демонстрируют покрытия $Ni-W-P$, полученные при концентрации вольфрамата натрия в растворе от 24,75 до 41,25 г/л, содержащие сравнительно много вольфрама (2,7...3,3 ат.%). Значительное различие в пористости покрытий $Ni-P$ и $Ni-W-P$ с содержанием вольфрама 2,3...3,3 ат.% вряд ли можно объяснить их морфологическим различием. На представленных фотографиях поверхности покрытий (рис. 1) видно, что морфология и никельфосфорного покрытия, и покрытия $Ni-W-P$ с содержанием вольфрама 3,3 ат.%, в целом, мало отличается. К особенностям морфологии покрытий $Ni-W-P$ следует отнести наличие на их поверхности отдельных сферических наростов, которые, однако, по своему составу не отличаются от состава основного покрытия.

Испытания в камере соляного тумана прошли покрытия $Ni-P$ (15,6 ат.% P) и $Ni-W-P$ (3,3 ат.% W и 12,6 ат.% P) толщиной 15 мкм. Продолжительность экспозиции образцов составляла 17 и 35 часов. Из анализа представленных на рис. 2 фотографий образцов после испытаний можно сделать вывод о более высокой защитной способности вольфрамсодержащего покрытия по сравнению с покрытием сплавом $Ni-P$. Так, на покрытии $Ni-W-P$ наблюдаемое количество очагов коррозии заметно меньше, чем на покрытии $Ni-P$. Интересно отметить, что увеличение продолжительности экспозиции образцов покрытия $Ni-W-P$ не приводит к увеличению

Таблица. Пористость покрытий $Ni-P$ и $Ni-W-P$

Table. Porosity of $Ni-P$ and $Ni-W-P$ coatings

№	Покрытие / Coating	Концентрация $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ в растворе, г/л / Concentration of $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ in solution, g/l	Содержание элементов в покрытиях, ат.% / Content of elements in coatings, at.%			Пористость, пор/см ² / Porosity, pore/cm ²
			Ni	W	P	
1	$Ni-P$	-	84,4	-	15,6	20
2	$Ni-W-P$	8,25	86,0	1,4	12,6	18
3		16,5	82,6	2,3	15,1	2
4		24,75	84,1	3,3	12,6	<1
5		33,0	86,1	3,1	10,8	<1
6		-	87,1	2,7	10,2	<1

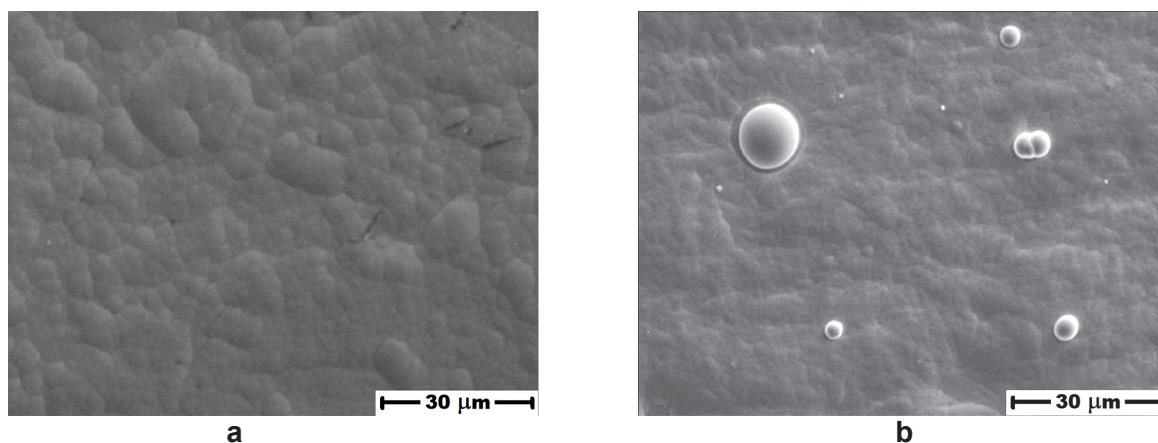


Рис. 1. Морфология поверхности покрытий *Ni-P* (a) и *Ni-W-P* с содержанием вольфрама 3,3 ат.%, (b) при увеличении $\times 1000$

Fig. 1. Surface morphology of *Ni-P* (a) and *Ni-W-P* coatings with a tungsten content of 3.3 at.% (b) at the magnification of $\times 1000$

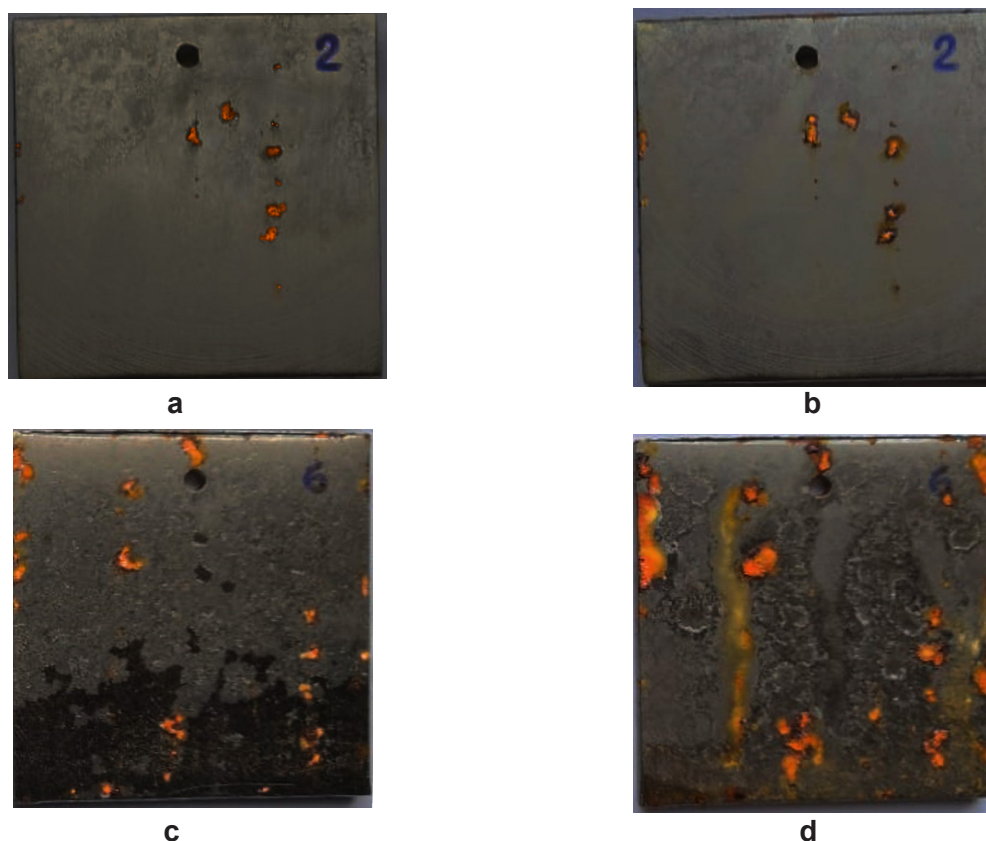


Рис. 2. Фотографии покрытых сплавами *Ni-P* и *Ni-W-P* стальных образцов:
a – *Ni-W-P* (3,3 ат.% *W*, 12,6 ат.% *P*), продолжительность экспозиции 17 часов;
b – *Ni-W-P* (3,3 ат.% *W*, 12,6 ат.% *P*), продолжительность экспозиции 35 часов;
c – *Ni-P* (15,6 ат.% *P*), продолжительность экспозиции 17 часов;
d – *Ni-P* (15,6 ат.% *P*), продолжительность экспозиции 35 часов

Fig. 2. Photographs of steel samples coated by *Ni-P* and *Ni-W-P* alloys coated steel samples:
a – *Ni-W-P* (3.3 at.% *W*, 12.6 at.% *P*), the exposure duration is 17 hours;
b – *Ni-W-P* (3.3 at.% *W*, 12.6 at.% *P*), the exposure duration is 35 hours;
c – *Ni-P* (15.6 at.% *P*), the exposure duration is 17 hours;
d – *Ni-P* (15.6 at.% *P*), the exposure duration is 35 hours

числа очагов коррозии, но лишь к некоторому росту последних (рис. 2а, б). Напротив, на образцах с покрытием *Ni-P* при увеличении продолжительности их выдержки в атмосфере соляного тумана, помимо укрупнения имеющихся, отмечается появление новых очагов коррозии (рис. 2с, д). Лучшая защитная способность покрытия *Ni-W-P* по сравнению с покрытием *Ni-P* обусловлена, вероятно, меньшей пористостью первого.

Исследование анодной электрохимической активности посредством получения анодных поляризационных кривых является косвенным методом для ускоренной оценки коррозионной стойкости металлов к воздействию агрессивной среды. В настоящей работе исследована анодная электрохимическая активность образцов покрытий *Ni-P* (15,6 ат.% *P*) и *Ni-W-P* (3,3 ат.% *W*, 12,6 ат.% *P*) в 1 *N* растворе серной кислоты. В качестве сравнения также исследована анодная электрохимическая активность подложек из чистого никеля без покрытия.

Из сравнения представленных на рис. 3 анодных поляризационных кривых можно заключить, что покрытия *Ni-P* (кр. 1) и *Ni-W-P* (кр. 2) проявляют практически одинаковую активность при анодном растворении в серной кислоте. Для обеих систем характерно отсутствие области пассивации, наблюдае-

мой в случае анодной поляризации чистого никеля в серной кислоте (кр. 3), то есть химико-каталитические покрытия *Ni-P* и *Ni-W-P* проявляют заметно большую активность при анодной поляризации в серной кислоте, чем чистый никель. Можно предположить, что высокая анодная активность химико-каталитических покрытий обусловлена включением в них значительных количеств фосфора.

Проведенные сравнительные исследования коррозионно-защитных свойств химико-каталитически полученных покрытий *Ni-W-P* и *Ni-P* толщиной 15 мкм указывают на повышенные защитные свойства покрытий *Ni-W-P* по сравнению с никельфосфорным покрытием. Покрытия *Ni-W-P* с содержанием вольфрама 2,3...3,3 ат.% имеют существенно меньшую пористость, чем покрытие *Ni-P*. Испытания в атмосфере соляного тумана также свидетельствуют о лучшей защитной способности покрытий *Ni-W-P*, отличающихся меньшим количеством коррозионных поражений по сравнению с никельфосфорным покрытием. При этом увеличение продолжительности экспозиции в атмосфере соляного тумана образцов покрытий *Ni-W-P*, в отличие от никельфосфорных покрытий, не приводит к увеличению количества коррозионных поражений. Оба типа химико-каталитических покрытий – и *Ni-P*, и *Ni-W-P* – сопоставимы по активности при анодном растворении в серной кислоте, но проявляют большую анодную активность, чем чистый никель. На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что основной причиной лучшей защитной способности покрытий *Ni-W-P* является их низкая пористость.

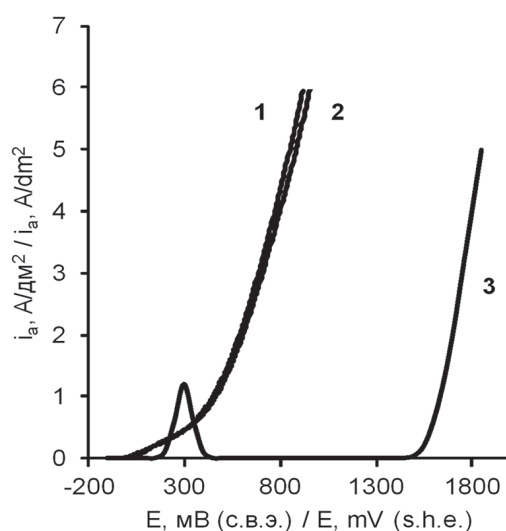


Рис. 3. Поляризационные кривые анодного растворения покрытий *Ni-P* (1), *Ni-W-P* (2) и чистого никеля (3)

Fig. 3. Polarization curves of anodic dissolution of *Ni-P* coating (1), *Ni-W-P* coating (2) and pure nickel (3)

Литература

1. Hamdy A.S., Shoeib M.A., Hady H., Abdel Salam O.F. Corrosion behavior of electroless Ni-P alloy coatings containing tungsten or nano-scattered alumina composite in 3.5% NaCl solution // Surface & Coatings Technology. – 2007. – V. 202. – P. 162-171.
2. Zhou H.-H., Liao Z.-W., Fang C.-X., Li H.-X., Feng B., Xu S., Cao G.-F., Kuang Y.-F. Pulse electroplating of Ni-W-P coating and its anti-corrosion performance // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2018. – V. 28. – P. 88-95.
3. de Lima-Neto P., da Silva G.P., Correia

A.N. A comparative study of the physicochemical and electrochemical properties of Cr and Ni-W-P amorphous electrocoatings // *Electrochimica Acta*. – 2006. – V. 51. – P. 4928-4933.

4. Yao S., Zhao S., Guo H., Kowaka M. A new amorphous alloy deposit with high corrosion resistance // *Corrosion*. – 1996. – V. 52. – P. 183-186.

5. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Donten M., Sort J., Pellicer E., Podlaha-Murphy E.J. Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2012. – V. 48. – P. 491-520.

6. ГОСТ 9.305-84. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. М.: Издательство стандартов, 1986. – 103 с.

7. Дровосеков А.Б., Алиев А.Д., Рожанский Н.В. Химико-каталитическое осаждение сплавов Ni-W-P из растворов с глицином и яблочной кислотой // *Практика противокоррозионной защиты*. – 2018. – № 4. – С. 9-14.

8. ГОСТ 9.302-88. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. М.: Издательство стандартов, 1990. – 38 с.

References

1. Hamdy, A. S., Shoeib, M. A., Hady, H., and Abdel Salam, O. F. (2007). Corrosion behavior of electroless Ni-P alloy coatings containing tungsten or nano-scattered alumina

composite in 3.5% NaCl solution. *Surface & Coatings Technology*, 202, 162-171.

2. Zhou, H.-H., Liao, Z.-W., Fang, C.-X., Li, H.-X., Feng, B., and Xu, S., et. al. (2018). Pulse electroplating of Ni-W-P coating and its anti-corrosion performance. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 28, 88-95.

3. de Lima-Neto, P., da Silva, G.P., and Correia, A.N. (2006). A comparative study of the physicochemical and electrochemical properties of Cr and Ni-W-P amorphous electrocoatings. *Electrochimica Acta*, 51, 4928-4933.

4. Yao, S., Zhao, S., Guo, H., and Kowaka, M. (1996). A new amorphous alloy deposit with high corrosion resistance. *Corrosion*, 52, 183-186.

5. Tsyntsaru, N., Cesiulis, H., Donten, M., Sort, J., Pellicer, E., and Podlaha-Murphy, E. J. (2012). Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 48, 491-520.

6. GOST 9.305-84. Unified system of shields against corrosion and aging. Coverings metallic and non-metallic inorganic. Technological operations coating processes. Moscow: Izdatel'stvo standartov.

7. Drovosekov, A. B., Aliev, A. D., and Rozhanskij, N. V. (2018). Electroless deposition of Ni-W-P alloys from solutions with glycine and malic acid]. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, (4), 9-14.

8. GOST 9.302-88. Unified security system. You are from corrosion and aging. Coatings thallic and nonmetallic inorganic chesky. Control methods. Moscow: Izdatel'stvo standartov.

Информация об авторе

Дровосеков Андрей Борисович, к.х.н., старший научный сотрудник, Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), г. Москва, Российская Федерация

Information about author

Andrey B. Drovosekov, Ph.D. in Chemistry, senior researcher, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS), Moscow, Russian Federation



СЕРТИФИКАЦИЯ

СЕРТИФИКАТЫ И ПАСПОРТА БЕЗОПАСНОСТИ, ВЫДАННЫЕ ЦЕНТРАЛЬНЫМ НИИ КОРРОЗИИ И СЕРТИФИКАЦИИ В II КВАРТАЛЕ 2020 г.

Предприятие-изготовитель	Наименование продукции
Сертификаты	
ООО «МТЭР ЦТС», г. Москва	Комплекты для заделки стыков сварных соединений трубопроводов
ООО «МТЭР ЦТС», г. Москва	Муфты полиэтиленовые и оцинкованные для изоляции стыков сварных соединений
ООО «МТЭР ЦТС», г. Москва	Трубы-оболочки полиэтиленовые
ООО «Медиум-Строй» Московская область, г. Дубна	Трубы и фасонные изделия стальные с тепловой изоляцией из пенополиуретана с защитной оболочкой
ООО «Баррель-С», Самарская область, г. Самара	Состав двухкомпонентный отверждающийся или осадкогелеобразующий (ДОС)