



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 82921

(13) C2

(51) МПК (2006)

C23F 11/10

C23F 11/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ІНГІБІТОР КОРОЗІЇ СТАЛІ У ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

1

2

(21) а200607201

(22) 29.06.2006

(24) 26.05.2008

(46) 26.05.2008, Бюл.№ 10, 2008 р.

(72) КОРОЛЬОВ ОЛЕКСАНДР ОЛЕКСАНДРОВИЧ,
UA, СИЗА ОЛЬГА ІЛЛІВНА, UA, КОРОЛЬОВА ВІ-
НЕРА РОМАНІВНА, UA(73) КОРОЛЬОВ ОЛЕКСАНДР ОЛЕКСАНДРОВИЧ,
UA

(56) RU 2221900, C2, 20.01.2004

RU 2103413, C1, 27.01.1998

SU 1077337, A, 23.12.1984

CN 1715451, A, 04.01.2006

US 2001 045546, A1, 29.11.2001

Гонтарь Н. И. и др. //Хімічна промисловість Украї-
ни. №6(59), 2003. с.61-63(57) Інгібітор корозії сталі у водних середовищах
на основі органічних речовин, що є відходами ма-
сложирової промисловості, який відрізняється
тим, що як відходи масложирової промисловості
містить водну витяжку із соапстоків виробництва
рослинної олії.

Винахід відноситься до засобів захисту металів зокрема сталі від корозії, а більш конкретно він стосується інгібіторів корозії сталі у водних, як у нейтральних так і у слабкокислих середовищах і може знайти широке застосування у хімічній, харчовій та інших галузях.

Відомо, що в промислових водних системах, де технологічною рідиною є вода, наприклад в системах охолодження та опалення, системах вентиляції та кондиціювання, а також системах пожежогасіння та вологого очищення газів відбувається безперервний контакт елементів цих систем з водою. Для захисту таких систем від корозії, найчастіше використовують інгібітори корозії, шляхом введення їх у корозійне середовище, тобто у воду.

Інгібітори корозії - це речовини, які уповільнюють корозію металів. Відомо, що основним призначенням інгібіторів корозії є зниження агресивності корозійного середовища та попередження активного контакту металевої поверхні з середовищем.

Добавка інгібіторів до циркуляційних контурів промислових водних систем повинна забезпечувати комплекс захисних дій, який включає зменшення корозії металів; запобігання адгезії розчинних домішок на поверхні апаратів, попередження утворення осадів із нерозчинних домішок на металевих поверхнях, біологічна дія, що уповільнює ріст бактерій, грибків, плісняв, водоростей. Крім цього важливо, щоб інгібітор був не тільки макси-

мально ефективним, а також недорогим, доступним, екологічно безпечним та добре сумісними з корозійним середовищем.

Для захисту чорних металів, зокрема сталей у водних середовищах відома велика кількість [1, 2, 3] різноманітних інгібіторів корозії. Відомо також, що для інгібування промислових водних систем витрачається велика кількість інгібітору, тому питання ціни та доступності компонентів інгібітору при практичному їх застосуванні набуває особливого значення. З точки зору вартості, для боротьби з корозією у водних середовищах найбільший інтерес становлять інгібітори, які отримують на основі дешевих відходів різних виробництв.

В патентній та науково-технічній літературі описані інгібітори корозії металів на основі відходів виробництва хімічної промисловості (відходів виробництва хлористого алілу або агідолу 1), фармацевтичної промисловості (маточного розчину із стадії кристалізації сорбози або відходів виробництва вітаміну «С»), нафтопереробної промисловості (ловущечної емульсії із стадії нафтопромислової підготовки нафти), а також харчової і масложирової промисловості та ін.

Відомий, наприклад, ефективний у водних середовищах інгібітор корозії металів [4], заснований на використанні відходів переробки морської водорості *Phyllophora nervosa* (технічна назва «Йодка»), які утворюються як побічний продукт при виготовленні йод-білкових речовин. Однак ця

(13) C2

(11) 82921

(19) UA

речовина виробляється в дуже обмеженій кількості і для практики не становить інтересу.

Відомий також інгібітор [5], який включає гумати, високомолекулярний органічний компонент (ОМК), а також фосфати натрію (двох-заміщеного кислого фосфорнокислого натрію Na_2HPO_4 (ДФН) або фосфорнокислого натрію Na_3PO_4 (ТФН)) і воду. Зазначений ОМК є речовиною, отриманою окислювально-лужною термодеструкцією біогенних відходів, які реалізуються під назвою "Норма-ОКС" у відповідності з ТУ 2439-001-20507592-2001. До складу описаного інгібітору, крім дешевого високомолекулярного органічного компонента, входять гумати і фосфати натрію, які не можна вважати дешевими. При цьому саме фосфати натрію і забезпечують уповільнення корозії металу.

Найближчим серед відомих інгібіторів корозії по технічній суті і досягнутому ефекту є інгібітор корозії сталі [6], основу якого складають речовини, отримані із відходів масложирових виробництв. Даний інгібітор включає мас. % жиромасу "ПИРС" - 97-98 і мідні похідні хлорофілу - 1,0-2,0. При цьому жиромаса "ПИРС" (ТУ 15-02-349-01-90) являє собою продукт, отриманий при очищенні стічних вод виробництва рибацького жиру на рибопереробних заводах. За хімічним складом - це сильно гідролізований рибацький жир, що складається із суміші вільних кислот рибацького жиру від С12 до С22. Модифікація основи (жиромаси "ПИРС") здійснюється мідними похідними хлорофілу (далі МПХ), які виготовляються по ТУ 15-02-009-01-91. Сировиною для отримання МПХ служить жиророзчинна фракція морської водорості ламінарії, що являє собою комплекс ліпідів і пігментів, отриманих при переробці ламінарії. МПХ включає гетероцикли з атомами азоту. В результаті звичайного змішування компонентів (жиромаси "ПИРС" і МПХ) в обумовлених співвідношеннях відбувається їх взаємодія, яка супроводжується утворенням органічних солей і комплексів. При цьому і солі, і комплекси на основі згаданих органічних кислот проявляють якості ефективних інгібіторів корозії. Із наведеного видно, що даний інгібітор включає лиш два компонента (жиромасу "ПИРС" та МПХ), змішування яких не створює якихось проблем, а самі компоненти зовсім не токсичні.

Недоліками описаного інгібітору корозії сталі є обмеженість сфери його застосування, обумовлена тим, що як основа, так і модифікатор є жиророзчинними речовинами, тому даний інгібітор може використовуватися тільки для захисту від атмосферної корозії, а також як добавка до моторних оли. Крім цього, підприємства по переробці морепродуктів, як риби, так і водоростей на території України у своїх технологічних процесах не передбачають глибоку переробку відходів з виділенням компонентів (жиромаси "ПИРС" і МПХ) придатних для виготовлення інгібітору. Більше того, модифікатор МПХ це екологічно безпечний натуральний продукт, який широко використовується у якості біоактивного барвника і дезодоранту в парфумерно-косметичній та миловарній промисловості і практично повністю споживається ними.

Задачею винаходу є удосконалення відомого інгібітора корозії сталі, шляхом зміни його складу,

чим розширено діапазон захисних можливостей та і одночасно розширена сировина база.

Поставлена задача вирішується тим, що в якості відходів масложирової промисловості запропоновано використовувати водну витяжку із soapстоків виробництв рослинної олії.

Суттєвими ознаками запропонованого інгібітору спільними з прототипом є такі:

- Інгібітор корозії сталі у водних середовищах;
- Інгібітор на основі органічних речовин;
- Органічні речовини є відходами масложирової промисловості.

Новими суттєвими ознаками запропонованого інгібітору слід вважати:

- У якості відходів використовують водну витяжку із soapстоків виробництв рослинної олії.

Технічним результатом від запропонованих удосконалень є те, що інгібітор ефективно захищає сталь як у нейтральних так і у кислих водних середовищах, а для його виготовлення використовуються багатотоннажні відходи широко розповсюджених на Україні і в СНД виробництв рослинних олій.

Суть винаходу ілюструється графічними матеріалами:

На Фіг.1 зображена межа розділу лобової та тильної поверхні зразка;

На Фіг.2 зображена тильна поверхня зразка;

На Фіг.3 - те ж після видалення продуктів корозії;

На Фіг.4 зображено межу розділу лобової та тильної поверхні зразка після видалення продуктів корозії;

На Фіг.5 зображено поверхню зразка при витримці у воді з інгібітором.

На Фіг.6 зображена залежність швидкості корозії (Км) від часу випробувань для Ст.3 в 0,1М водному розчині HCl з інгібітором та без нього;

На Фіг.7 зображена залежність швидкості корозії (Км) від часу випробувань для Ст.3 в 3,0% у водних розчинах NaCl з інгібітором та без нього;

На Фіг.8 зображена залежність швидкості корозії (Км) від часу випробувань для Ст.3 у воді системи опалення ЧДТУ.

Процес виготовлення інгібітора полягає в отриманні водної витяжки soapстоку виробництва рослинної олії. Сировина тобто soapсток, це продукт, який утворюється при лужному рафінуванні рослинної олії, який містить 70-90% жирів. Крім цього soapсток містить водний розчин мил (продуктів нейтралізації лугами вільних жирних кислот), а також олива, сполуки фосфору, фарбуючі речовини, механічні домішки. В даний час він використовується для промислової переробки з метою отримання жирних кислот, гліцерину, мила. Soapсток, як правило, включає 60-80% води. Товарний soapсток, що реалізується масложировими підприємствами, являє собою суміш нейтрального жиру і вільних жирних кислот з вмістом тригліцеридів оливи до 50%; біля 5% токоферолів, стеролів, окислених продуктів розпаду, пігментів, солей і барвників постачається в сухому гранульованому вигляді з вмістом вологи не більше 2,5%.

Водна витяжка soapстоку, як і будь-якої іншої речовини, здійснюється шляхом змішування його з

водою та наступного виділення із суміші речовин, що перейшли у воду. Для інтенсифікації процес доцільно вести при нагріванні суміші до 90°C і перемішуванні. Після охолодження і відстоювання суміш розділяється та утворює рідку фракцію у вигляді стійкого колоїдного розчину, на поверхні якого плаває компактна тверда фракція. Рідка фракція є концентратом інгібітору.

Для інгібування промислової водної системи в технологічну воду вводять концентрат інгібітору виходячи із ефективної концентрації 0,6÷2,2г/л., та враховуючи конкретні умови роботи водної системи (температури, швидкості циркуляції, вмісту домішок у воді). Для зручності зберігання і транспортування на великі відстані концентрат інгібітору доцільно упарити.

Властивості запропонованого інгібітору ілюструються результатами корозійних випробувань.

Випробування проводились на зразках із Ст.3. Поверхню зразків послідовно шліфували на дрібнозернистому папері марки Р240-Р1200, промивали в проточній воді та знежирювали. Зразки виготовлялися у вигляді прямокутних пластин з розмірами 50,3×22,3×3,2мм. Зразки зважували перед експозицією та після неї. При цьому після експозиції поверхню зразків звільняли від продуктів корозії, промивали проточною водою, висушували та знежирювали.

Швидкість корозії оцінювалася за формулою:

$$K_m = (m_1 - m_2) / S \cdot t,$$

Де:

K_m - швидкість корозії, г/(м²·х);

m_1 - маса зразка до випробування, г;

m_2 - маса зразка після випробування, г;

S - площа поверхні зразка, м²;

t - тривалість дослідження, х.

Ефективність захисної дії інгібітору оцінювалася за формулою:

$$Z_m = [(K_m - K'_m) / K'_m] \cdot 100,$$

Де:

Z_m - ступінь захисту, %;

$K_m - K'_m$ - швидкість корозії за втратою маси металу зразка без інгібітора та з інгібітором, відповідно, г/(м²·х);

Випробування проводились в 0,1М, 1,0М, 2,0М, водних розчинах НС1 та в 3,0% водному розчині NaCl. Температура водних розчинів складала 293К, 399К, 305К.

Результати розрахунків фактичної швидкості корозії (K_m) Ст.3 за втратою маси зразків в кислому (0,1М водному розчині НС1) та нейтральному (3,0% водному розчині NaCl), з оптимальним вмістом інгібітору 2,0г/л у залежності від тривалості експозиції наведені в діаграмах 1 і 2, а ступеня захисту (Z_m) в Таблиці 1.

Таблиця 1

Час випробувань, h	1	2	144	212
Z_m , %	94,1	89,9	80,3	75,6

Ступінь захисту (Z_m) від часу випробувань для Ст.3 в 0,1М у водних розчинах НІ з інгібітором та без нього.

Результати досліджень показують, що в кислому розчині 0,1М НС1 запропонований інгібітор є досить ефективним (діаграма 1). Зі зростанням часу витримки в агресивному середовищі до 212 годин - ступінь захисту знижується, тоді як у 3,0% водних розчинах NaCl, впродовж 200 годин витримки, інгібітор стимулює корозію (діаграма 2), а в інтервалі 230-336 годин - ступінь захисту становить 50%.

Дослідження також показали, що на поверхні зразків в інгібованих кислих та нейтральних водних середовищах (наведеного вище складу) поступово формується міцна, матова плівка сірого кольору насиченість якого зростає протягом випробувань. У неінгібованих кислих водних середовищах (того ж складу) на поверхні зразків утворюються пухкі, сірі продукти корозії з прогалинами, а у нейтральних - пухкі бурі шари іржі.

Властивості запропонованого інгібітору досліджувалися в реальних умовах, тобто випробування зразків (див. вище) проводилися у воді системи опалення ЧДТУ – (пом'якшена вода при рН 7,0-7,1 з загальною жорсткістю - 37,0÷70,0mg-ekv/l), а та-

кож водах хлоркальцієвого типу очисних споруд нафтовидобутку, м. Прилуки, мінералізація яких складає 174642,74mg/l і рН 7,6. Результати відображені на діаграмі 3.

Дослідження показали, що ступінь захисту Z_m на зразках Ст.3 досягає ~ 91% і зберігається протягом всього часу випробувань. При цьому вода залишається прозорою, а поверхня зразків не знає помітних змін. У тій же системі опалення без інгібітору спостерігається утворення значної кількості продуктів корозії бурого кольору.

Властивості запропонованого інгібітору досліджувалися також при динамічному режимі роботи в циркуляційному контурі системи опалення ЧДТУ. При цьому швидкість води складала 0,3м/с, склад та температура води аналогічні описаним вище, а зразки виготовлялися із Ст.3 у вигляді циліндрів діаметром 8мм., які встановлювалися перпендикулярно осі трубопроводу циркуляційного контуру. Випробування протягом 816 годин показали, що ступінь захисту зростає ($Z=95\%$) у порівнянні із статичним режимом, що ілюструє таблиця 2.

Таблиця 2

Час випробувань, h	96	168	336	504	816
Z_m , %	90,9	91,0	90,9	91,4	90,2

Залежність ступеню захисту (Z_m) від часу випробувань при динамічному режимі для Ст.3 в воді системи опалення ЧДТУ з інгібітором та без нього.

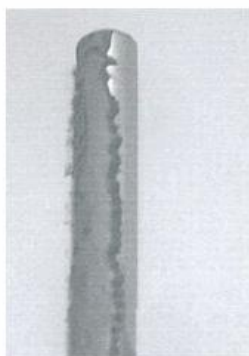
Аналіз зовнішнього вигляду зразків після 120 годин порівняльних випробувань у статичному та динамічному режимі роботи системи опалення ЧДТУ (див. Фіг.1-5) показали наступне.

На тильній поверхні зразків утворюються багатшарові плівки продуктів розчинення металу. При цьому верхній шар складають рихлі продукти рижого кольору, а більш тонкий шар на поверхні зразка складається із твердих продуктів чорного кольору з доброю адгезією до металу. При експозиції 24 години, нижній шар чорного кольору відсутній. Така структура плівки свідчить про присутність в продуктах розчинення металу окислів заліза різної валентності. Тильна поверхня, очищена від продуктів корозії, стала матовою з характерними ознаками рівномірної язвоподібної корозії. Випробування зразків при тих же умовах з додаванням до води запропонованого інгібітору (2g/l) корозія різко зменшується і не залежить від швидкості набігаючого потоку води. Поверхня зразків на всіх режимах залишається чисто без осередків корозії як на тильній, так і на лобовій поверхнях. Це можна пояснити утворенням досить швидким утворенням на поверхні зразків тонкої захисної плівки, на механізм формування якої не впливає гідродинамічні ефекти.

Як видно з наведеного вище запропонований інгібітор корозії достатньо ефективний при використанні його у водних як нейтральних, так і слабо кислих середовищах у стаціонарному та динамічному режимах. Він може знайти широке застосування, наприклад, для захисту промислових водних систем. Сировинна база для виготовлення такого інгібітору широка, оскільки соапстоки є багатотоннажними відходами підприємств по виробництву рослинної (соняшникової, льонової, соєвої, і т.д.) олії. Технологія виробництва інгібітору не створює будь яких труднощів і не потребує складного обладнання, що важливо при впровадженні винаходу у виробництво.

Прийняті до уваги джерела інформації:

1. И.Л. Розенфельд. Ингибиторы коррозии, М. Химия, 1974.
2. В.Кузнецов, Л.Вержбицкая. Защита металла от коррозии в пресной воде. Пермь. ПКИ, 1980. С.64-65.
3. Григорьев В.П., Экилик В.В. "Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии", Из-во РГУ, 1978, С.184.
4. А.с. СРСР №1077337 по М. Кл³. С23F11/10.
5. Патент РФ №2221900, М. кл⁶. С23F11/00.
6. Патент РФ №2103413, М. кл⁶. С23F11 /00 – Прототип.



Фіг. 1



Фіг. 2



Fig. 3

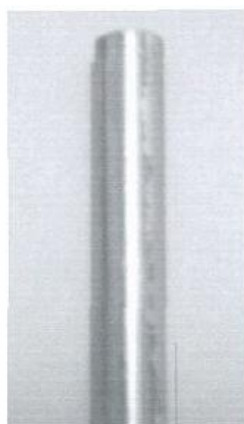


Fig. 4



Fig. 5

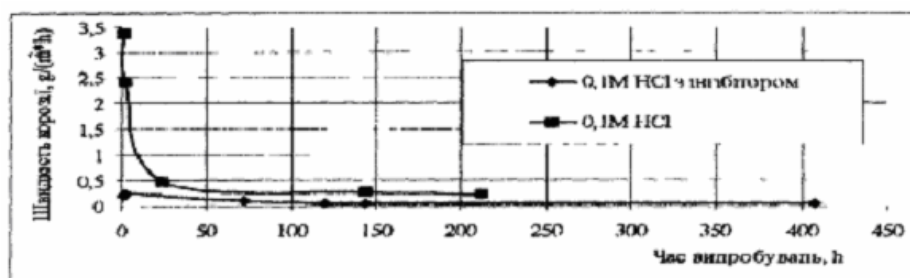


Fig. 6

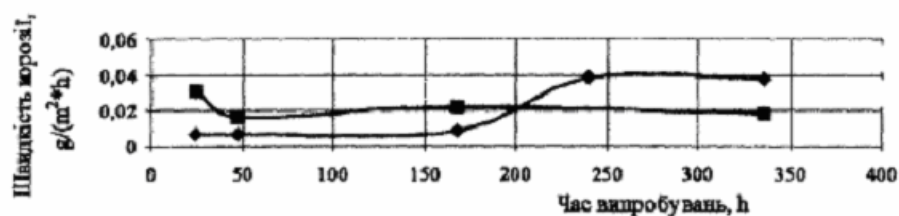


Fig. 7

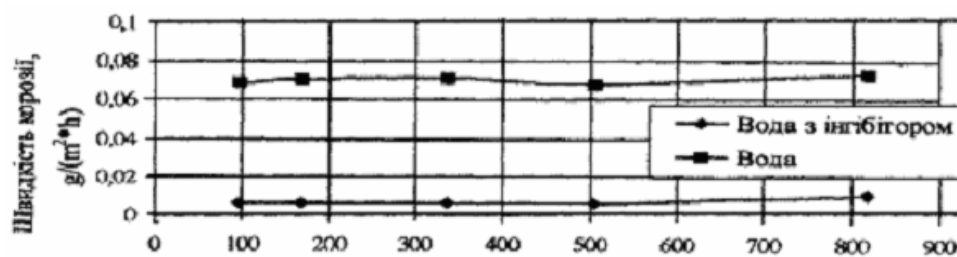


Fig. 8