

Механизация

УДК 620.193:631.17

<https://doi.org/10.31857/S2500-26272019264-68>**УНИВЕРСАЛИЗМ ЛЕТУЧИХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ТРЕБОВАНИЯМ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА****В.И. Вигдорович^{1,3}, Л.Е. Цыганкова², Л.Г. Князева¹**, доктора химических наук¹Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, 392022, Тамбов, пер. Ново-Рубежный, 28²Тамбовский государственный университет им Г. Р. Державина, 392000, Тамбов, ул. Интернациональная, 33³Тамбовский государственный технический университет, 392000, Тамбов, ул. Советская, 106
E-mail: vits21@mail.ru

Разработана качественная и количественная системы критериев оценки универсальности летучих ингибиторов коррозии металлов применительно к условиям сельскохозяйственного производства. Система качественных критериев универсализма включает: 1– оценку эффективности подавления коррозии металлов в условиях действия специфических для животноводства стимуляторов коррозии, присутствующих в парогазовой фазе отдельно или совместно; 2 – подавление вызываемых ими в составе коррозионной среды различных видов локальной коррозии; 3 – подавление в специфических условиях общей и локальной коррозии контактирующих металлических конструкционных материалов различного состава; 4– соблюдение приемлемых специфических характеристик ЛИК: экологических, связанных с классом опасности, влиянием на ХПК и БПК. Система количественных критериев универсализма ЛИК включает количественные параметры по всем предложенным качественным пунктам. Применительно к условиям сельскохозяйственного производства предложено также ввести упрощенную оценку с учетом только части критериев для характеристики частично универсальных ингибиторов, которая снижает стоимость работ. В качестве примера эффективности предложенных критериев приведены экспериментальные данные для летучего ингибитора ИФХАН-114. Показано, что ИФХАН-114 является частично универсальным ингибитором.

UNIVERSALITY OF VOLATILE CORROSION INHIBITORS APPLIED REQUIREMENTS OF AGRICULTURAL PRODUCTION**Vigdorovich V.I.^{1,3}, Tsygankova L.E.², Knyazeva L.G.¹**¹Vserossiyskiy nauchno-issledovatel'skiy institut ispol'zovaniya tekhniki i nefte-produktov v sel'skom khozyaystve, 392022, Tambov, per. Novo-Rubezhnyy, 28²Tambovskiy gosudarstvennyy universitet im G. R. Derzhavina, 392000, Tambov, ul. Internatsional'naya, 33³Tambovskiy gosudarstvennyy tekhnicheskiy universitet, 392000, Tambov, ul. Sovetskaya, 106
E-mail: vits21@mail.ru

A qualitative and quantitative system of criteria for evaluating the universality of volatile metal corrosion inhibitors (VCIs) applied to agricultural production conditions was developed. The system of qualitative criteria for universalism includes: 1- an assessment of the effectiveness of corrosion inhibition of metals under the conditions of the action of corrosion-specific stimulants present in the vapor-gas phase separately or together; 2 - suppression of various types of local corrosion caused by them in the composition of a corrosive medium; 3 - suppression in specific conditions of general and local corrosion of contacting metallic structural materials of various nature; 4 - observance of acceptable specific characteristics of VCI: ecological, class-related hazards, influence on chemical oxygen consumption (COC) and biochemical oxygen demand for the biodegradation of substances by microorganisms (BOD). The system of quantitative criteria for universalism of the VCIs includes quantitative parameters for all the proposed qualitative items. A simplified assessment, taking into account only a part of the criteria for characterizing partially universal inhibitors, is proposed to be applied to the conditions of agricultural production. The experimental data for the volatile inhibitor IFKhAN-114 are given as an example of the effectiveness of the proposed criteria. It was shown that IFKhAN-114 is a partially universal inhibitor.

Ключевые слова: летучий ингибитор коррозии, критерии универсальности, коррозия, общая, локальная, подавление, гальванические пары

Key words: volatile corrosion inhibitor, universality criteria, corrosion, general, local, suppression, galvanic pairs

Использование ингибиторов – один из наиболее распространенных, экономичных и технологичных методов защиты металлов от коррозии [1-5]. Широкое распространение получили в промышленности летучие ингибиторы коррозии (ЛИК) [6,7]. В условиях сельскохозяйственного производства они эффективны не только при хранении техники и запасных частей [8], но и при эксплуатации оборудования в животноводческих

помещениях при повышенном содержании в воздухе CO₂, H₂S и NH₃, присутствующих отдельно или совместно, в соответствии с нормативными документами [9-12].

Универсализм ингибиторов – это возможность торможения сразу нескольких видов коррозионного воздействия (общая, локальная коррозия с образованием на корродирующей поверхности питтингов, язв)

на различных металлах, в том числе в условиях их контакта, и противодействие негативному воздействию нескольких различных по природе стимуляторов коррозии (относительная влажность воздуха (Н, %), близкая к насыщению, наличие повышенных концентраций CO_2 , H_2S и NH_3 и т.д.).

Разработка качественных и количественных критериев универсализма ингибиторов различного спектра действия началась сравнительно недавно [4], и в этом направлении первыми начали работать исследователи РФ [4,12-14]. Ранее данные вопросы не освещались в литературе в отношении к сельскому хозяйству, хотя имеется целый ряд особенностей и требований в экономическом и экологическом плане не только к ингибиторам вообще, но и к ЛИК, в частности.

Критерии универсализма.

Качественные критерии универсализма ЛИК.

1. Подавление общей коррозии металлов в условиях действия различных стимуляторов коррозии.

2. Подавление локальной коррозии (питтинги, язвы) индивидуальных металлических конструкционных материалов (углеродистая сталь, медь, латунь, бронза, цинк)

3. Подавление общей коррозии контактирующих металлов, образующих гальванические пары (углеродистая сталь/медь, углеродистая сталь/латуни (α , $\alpha + \beta$), медь/латуни (α , $\alpha + \beta$), сталь/алюминий (и его сплавы), сталь/цинк и др.).

4. Бактерицидное действие.

5. Сохранение механических свойств металлических конструкционных материалов.

Специальные требования к ЛИК.

1. Применительно к условиям коррозии без контакта с сельскохозяйственными животными.

1.1. Приемлемые экологические характеристики, в частности, определяемые воздействием на химическое потребление кислорода (ХПК) и биологическую потребность в кислороде для биоразложения веществ микроорганизмами (БПК₅). Использование продуктов третьего и четвертого классов опасности (умеренно опасные и малоопасные).

1.2. Достаточно эффективные в условиях одновременного воздействия высокой относительной влажности воздуха ($90 \leq \text{H}, \% \leq 100$), содержания в воздухе до $10 \text{ мг/м}^3 \text{ H}_2\text{S}$ и до $20 \text{ мг/м}^3 \text{ NH}_3$ (нормативные требования [9–11]), любое повышенное содержание CO_2 (не нормируется [9–11]).

1.3. Возможность использования ЛИК в ингибированной бумаге.

1.4. Доступность использования ЛИК сельскохозяйственными предприятиями различных форм собственности.

1.5. Давление насыщенного пара при $t \leq 20^\circ\text{C}$ не выше 10^{-3} мм рт. ст. (0,133 Па)

2. Применительно к условиям с наличием контакта с сельскохозяйственными животными

2.1. Все пункты подраздела «1» (специальные требования).

2.2. Допуск к использованию в соответствии с экологическим паспортом.

2.3. Допуск к использованию в соответствии с ветеринарным свидетельством, выданным аккредитованным учреждением.

Количественные критерии универсализма ЛИК

1. Снижение общей скорости коррозии до 0,05 мм/год (сталь и цветные металлы), до величины, соответствующей 4 баллу коррозионной стойкости [15], или защитной эффективности не менее 60 % (индивидуальные металлы, не контактирующие металлические материалы различной природы).

2. Снижение общей скорости коррозии до 0,05 мм/год (сталь и цветные металлы), до величины, соответствующей 4 баллу коррозионной стойкости для всех составляющих макрогальванических пар при $S_{\text{анода}} : S_{\text{катода}} = 1 : 10$ и $10 : 1$, где S_i – площадь компонентов пар, работающих анодами и катодами.

3. Подавление локальной коррозии индивидуальных металлов при выдержке в среде не менее 10 суток с появлением лишь единичных питтингов на боковых поверхностях образцов (углеродистая сталь, медь, латунь, бронза, цинк, алюминий и его сплавы).

4. Подавление локальной коррозии контактирующих материалов всех составляющих гальванопар при выдержке не менее 10 суток с появлением лишь единичных питтингов на боковых поверхностях. Изучены гальванопары: углеродистая сталь/медь, углеродистая сталь/латуни (α , $\alpha + \beta$), медь/латуни (α , $\alpha + \beta$), сталь/алюминий (его сплавы), сталь/цинк и др.

5. Подавление бактерицидной способности СРБ и др. не менее 85 %.

6. Давление насыщенного пара продуктов 3-го класса опасности не выше 10^{-3} мм рт.ст. (0,133 Па).

7. Наличие допуска по экологическим показателям.

8. Наличие допуска по токсикологическим показателям.

Оценка на универсализм ЛИК применительно к условиям сельскохозяйственного производства требует больших финансовых и временных затрат. В настоящее время по предложенной программе в нашей стране и за рубежом такую оценку не проходил ни один ЛИК. Поэтому исследователи временно используют оценку величины части показателей, по существу характеризующих частичный универсализм.

Рассмотрим с этих позиций летучий ингибитор коррозии ИФХАН-114.

Методика. Ранее эксперимент исследования на стали Ст3, меди М-2, латуни Л-62 подробно изложен в работах [9,10]. В них для коррозионных испытаний контактных гальванических пар использовали комбинированные металлические образцы, состоящие из внешнего металлического кольца диаметром 2,8 см, в которое посредством тугой посадки вставлена шайба диаметром 2,0 см из металла иной природы. Толщина образца – 0,3 см. Соотношение рабочих поверхностей $S_{\text{кольца}} : S_{\text{шайбы}} \sim 1 : 0,75$. При оценке влияния ЛИК на указанные составляющие макрогальванических пар сталь/медь, сталь/латунь, медь/латунь учитывали общие коррозионные потери за 240 ч, приведенные к единице времени. Для повышения информативности данных посредством фотосъемки без увеличения фиксировали характер поражения поверхности состав-

Табл. 1. Защитное действие ИФХАН-114 при 240-часовой экспозиции металлов в воздухе, содержащем стимуляторы коррозии

| № п/п | Стимуляторы коррозии в воздушной атмосфере | Z на поверхности металла, % | | |
|-------|--|-----------------------------|------------|---------|
| | | сталь Ст3 | латунь Л62 | медь М1 |
| 1 | 0,2 об. % CO ₂ | 100 | 85 | 85 |
| 2 | 20 мг/м ³ NH ₃ | 95 | 65 | 60 |
| 3 | 10 мг/м ³ H ₂ S | 75 | 75 | 40 |
| 4 | 0,2 об. % CO ₂ и 20 мг/м ³ NH ₃ | 87 | 74 | 95 |
| 5 | 0,6 об. % CO ₂ + 60 мг/м ³ NH ₃ | 85 | 79 | 75 |
| 6 | 0,2 об. % CO ₂ + 10 мг/м ³ H ₂ S | 95 | 85 | 65 |
| 7 | 0,6 об. % CO ₂ + 30 мг/м ³ H ₂ S | 94 | 75 | 39 |
| 8 | 10 мг/м ³ H ₂ S и 20 мг/м ³ NH ₃ | 75 | 90 | 70 |
| 9 | 30 мг/м ³ H ₂ S и 60 мг/м ³ NH ₃ | 83 | 75 | 30 |
| 10 | 0,2 об. % CO ₂ , 20 мг/м ³ NH ₃ , 10 мг/м ³ H ₂ S | 74 | 99 | 60 |

следующие стимуляторы коррозии: CO₂ – 0,2 об. %, H₂S – 10 мг/м³ и NH₃ – 20 мг/м³, защитное действие исследуемого ЛИК на стали Ст3 составляет соответственно (%) ~ 100, 95, 75 (табл. 1). Такое содержание в воздухе H₂S и NH₃ является максимально допустимым для воздуха животноводческих помещений, содержание CO₂ при рассматриваемых условиях не нормируется.

Присутствие одного стимулятора коррозии в воздухе животноводческих помещений невозможно, но для исследования были созданы такие условия. В табл. 1 обобщены данные по защитной способности ИФХАН-114 в условиях 100 %-ной относительной влажности в присутствии стимуляторов коррозии CO₂, H₂S и NH₃ отдельно или совместно в концентрациях соответственно 0,2 и 0,6 об.%; 10 или 30 мг/м³; 20 или 60 мг/м³.

Рассмотрим эффективность ЛИК в условиях атмосфер, содержащих одновременно два стимулятора коррозии – CO₂ и NH₃ (табл. 1, рис. 1) в концентрациях, трижды превышающих предельно допустимые по нормативным документам для содержания сельскохозяйственных животных.

Коррозия носит выраженный локальный характер с язвенными образованиями на поверхности (рис.1а), которые исчезают в присутствии ИФХАН-114 (рис.1б). Аналогично на меди исчезает область почернения и образования CuO (рис.1 в, г). Защитная эффективность ИФХАН-114 высока и составляет 85 и 79 % на стали и меди.

При одновременном присутствии в воздушной атмосфере CO₂ и H₂S на стали картина аналогична (рис. 2 а,б). На меди (рис. 2 в,г) наблюдается потемнение поверхности, а присутствие ЛИК, к сожалению, не снижает интенсивность этого явления. Защитная эффективность ИФХАН-114 на меди – 39%.

При одновременном присутствии всех трех стимуляторов коррозии в неингибированном воздухе все изу-

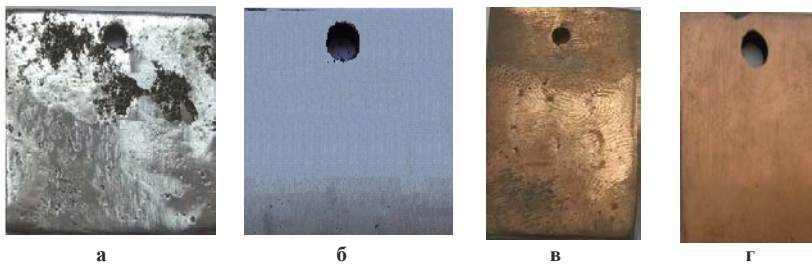


Рис. 1. Характер коррозионного поражения поверхности стали Ст3 (а, б) и меди М1 (в, г) в атмосфере, содержащей: C_{CO2} = 0,60 об. %; C_{NH3} = 60 мг/м³; H = 100 %, без ингибитора (а, в) и в присутствии ИФХАН-114 (б, г). Продолжительность испытаний – 240 ч.

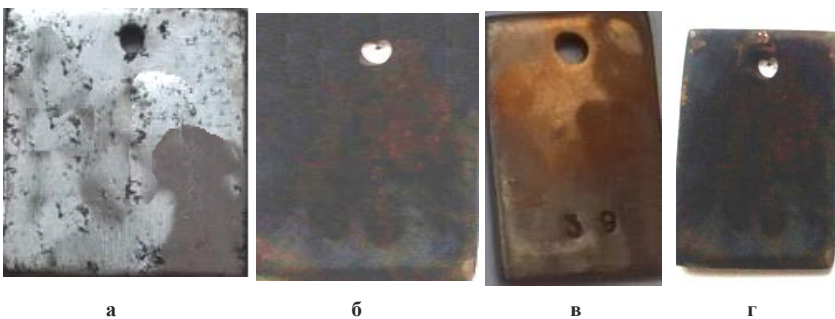


Рис. 2. Характер коррозионного поражения поверхности стали Ст3 (а, б) и меди (в, г) в атмосфере, содержащей: C_{CO2} = 0,60 об. %; C_{H2S} = 30 мг/м³; H = 100 % без ингибитора (а, в) и в присутствии ИФХАН-114 (б, г). Продолжительность испытаний – 240 ч.

ляющих гальванопар в неингибированной и ингибированной воздушной атмосфере.

Результаты и обсуждение. В отсутствие стимуляторов коррозии в воздухе ИФХАН-114 защищает сталь Ст3 с защитной эффективностью Z = 94 %, медь и латунь с Z = 75 %. В атмосфере, содержащей отдельно

чаемые металлы имеют локальные поражения поверхности. На меди образуются продукты коррозии фиолетового цвета с плохой адгезией к подложке, которые исчезают в присутствии ингибитора ИФХАН-114 (H = 100 % 240 ч). Защитная эффективность ИФХАН-114 составляет 74% на стали, 99% – на меди,

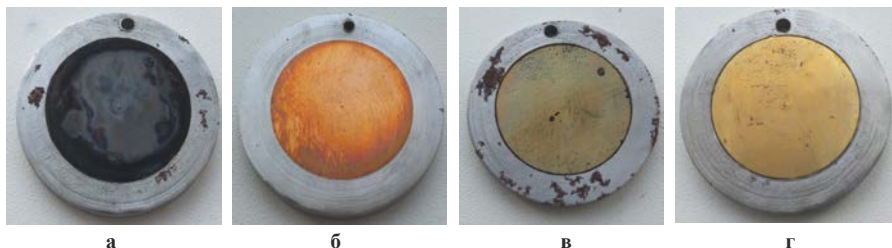


Рис. 3. Характер поражения поверхности составляющих макропар сталь/медь (а, б) и сталь/латунь (в, г) после 240 ч воздействия воздушной атмосферы, содержащей 0,2 об. % CO_2 , без ингибитора (а, в) и в присутствии (б, г) ИФХАН-114 при $H = 100\%$.

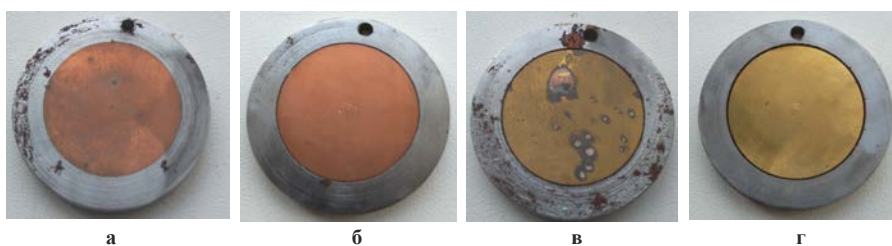


Рис. 4. Характер поражения поверхности составляющих макропар сталь/медь (а, б) и сталь/латунь (в, г) после 240 ч воздействия воздушной атмосферы, содержащей 0,2 об. % $CO_2 + 20 \text{ мг/м}^3 NH_3 + 10 \text{ мг/м}^3 H_2S$, без ингибитора (а, в) и в присутствии (б, г) ИФХАН-114 при $H = 100\%$.

Табл. 2. Зависимость величины Z (%) ингибитора ИФХАН-114 от природы СК в парогазовой фазе и типа гальванопары, $H = 100\%$, продолжительность испытаний – 240 ч

| Природа СК в газовой фазе | Сталь/медь | Сталь/латунь | Медь/латунь |
|---------------------------|------------|--------------|-------------|
| NH_3 | 69 | 83 | 85 |
| H_2S | 59 | 76 | 77 |
| $NH_3 + H_2S$ | 88 | 81 | 67 |

60% – на латуни в атмосфере с 0,2 об.% CO_2 , 20 мг/м³ NH_3 , 10 мг/м³ H_2S и 94 % на стали, 95 % – на меди, 93 % – на латуни при концентрациях, в три раза превышающих предельно допустимые.

В табл. 2 обобщены данные по величине Z (%) ИФХАН-114 при наличии в воздухе NH_3 и H_2S , присутствующих отдельно и совместно при коррозии составляющих короткозамкнутых гальванопар в концентрациях, соответствующих предельно допустимым для животноводческих помещений.

В присутствии CO_2 возникающие локальные поражения на составляющих гальванопар сталь/медь и сталь/латунь после 240 ч воздействия воздушной атмосферы исчезают в присутствии ИФХАН-114 (рис. 3), коррозия становится равномерной, ее скорость многократно снижается

В атмосфере, содержащей 0,2 об. % $CO_2 + 20 \text{ мг/м}^3 NH_3 + 10 \text{ мг/м}^3 H_2S$, картина аналогична (рис. 4.)

Необходимо отметить, что в сельскохозяйственном производстве целесообразно использовать универсаль-

ные ингибиторы коррозии. В разработанных впервые комплексах критериев универсальности летучих ингибиторов учтена специфика сельскохозяйственного производства. Применительно к коррозионным проблемам в животноводстве она связана со взаимодействием эффектов жизнедеятельности животных на состав и коррозионную агрессивность воздушной атмосферы.

Предложенные взаимосвязанные качественные и количественные критерии позволяют однозначно оценить универсализм ЛИК. Летучий ингибитор ИФХАН-114 с позиций качественной и количественной систем оценки универсализма можно считать частично универсальным ингибитором коррозии применительно к условиям сельскохозяйственного производства.

Литература.

1. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии. – М.: Интел-лект. 2008. – 424 с.
2. Медведева М.Л. Коррозия и защита оборудования при переработке нефти и газа. – М.: Нефть и газ. – 2005. – 312 с.
3. Бурков В.В., Алцыбеева А.И., Парпуц И.В. Защита от коррозии НПЗ. – СПб.: Химия. – 2005. – 248 с.
4. Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е. Ингибирование сероводородной и углекислотной коррозии металлов. Универсализм ингибиторов. – М.: КАРТЭК. – 2011. – 244 с.
5. Вигдорovich В.И., Шель Н.В., Цыганкова Л.Е., Таныгина Е.Д., Есина М.Н., Урядников А.А. Универсализм ингибиторов сероводородной и углекислотной коррозии в условиях нефтедобычи и переработки // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2018. – № 3. С. 43–48.
6. Ebenso E.E., Ouraishi, M.A. Volatile corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys: A review// Int. j. Corros. Scale Inhib. 2018. v.7, № 2, pp. 126–150.
7. Даниякин Н.В., Суруга А.А. Современные летучие ингибиторы атмосферной коррозии (обзор) // Электронный научный журнал Курского государственного университета. – 2017. – Т.13. – № 1. С.1–7.
8. Михайлов А. А., Панченко Ю.М., Кузнецов Ю.И. Атмосферная коррозия и защита металлов. – Тамбов. – Изд-во Першина Р.В. – 2016. – 555 с.
9. Вигдорovich В. И., Князева Л.Г., Зазуля А. Н., Кузнецова Е. Г., Андреев Н. Н., Урядников А. А., Дорохов А. В. Использование летучего ингибитора ИФХАН – 118 для защиты сельскохозяйственного оборудования от атмосферной коррозии // Российская сельскохозяйственная наука. – 2016 - №1. – С. 65-68.
10. Вигдорovich В.И., Князева Л.Г., Зазуля А.Н., Прохоренков

- В.Д., Дорохов А.В., Кузнецова Е.Г., Урядников А.А. Использование летучих ингибиторов типа «ИФХАН» для защиты стального оборудования от атмосферы животноводческих помещений // *Российская сельскохозяйственная наука*. – 2017 - №1 с. 55-58.
11. Справочник фермера/ В. Н. Кузьмин, В. Ф. Федоренко, С.Н. Сазонов. – М.: Росинформагротех, – 2013 – 616 с.
12. Киченко С.Б., Киченко А.Б. Об одном из возможных путей повышения эффективности ингибиторной защиты // *Практика противокоррозионной защиты*. – 2005. – № 3(37) – С. 17 - 22.
13. Киченко С.Б., Киченко А.Б. К вопросу об оценке комплексной эффективности ингибиторов коррозии // *Практика противокоррозионной защиты*. – 2005. – № 3(37). – С. 24 – 28.
14. Киченко С.Б., Киченко А.Б. Об ингибиторах сероводородной коррозии, обладающих и не обладающих защитным действием в парогазовой фазе // *Практика противокоррозионной защиты*. – 2007, №1 (43). – С. 24 – 28, 12 – 17.
15. Дятлов В.Н. Коррозионная стойкость металлов и сплавов. Справочник. М.2. М.43.

Поступила в редакцию 20.08.2018

После доработки 26.12.2018

Принята к публикации 14.01.19