

Ингибирование коррозии стали дифосфатными комплексами титанила и ванадила

Inhibition of corrosion of steel with diphosphate complexes of titanyl and vanadyl

Куанышева Г.С.¹, Ниязбекова А.Б.², Даулеткалиева С.С.²

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы;

²Западно-Казахстанский государственный университет им. М.Утемисова, Уральск

Титанил және ванадил дифосфатты кешендерінің техникалық суда ингибирлеуші, сондай-ақ ингибиторлардың қорғаныштық қасиеттері және коррозия процестерінің жылдамдықтары зерттелді. *d*-элементтерді дигидрофосфатқа модифицирлеу қоспа ретінде қолдануы коррозияға қарсы тиімді ингибиторлық сипатқа ие болды. Болат коррозиясын ингибирлеу процестерінің ингибитор мөлшеріне және кешентүзушінің табиғатына тәуелді екендігі анықталды.

The inhibitory properties of titanyl- and vanadyl diphosphate complexes in technical water were studied. Velocities of corrosion processes and the defending properties of inhibitors have been calculated. The use of the *d*-elements ions as a modification addition as an effective corrosion inhibitor. The standard energy of formation, the ligoide number complex in solution were calculated.

В настоящее время проблема коррозии стали продолжает оставаться актуальной, поскольку сталь является одним из незаменимых конструкционных материалов. Это касается и стальных сооружений систем водоснабжения нефтегазовых месторождений, обеспечивающих водой технологические установки для подготовки нефти и участки по поддержанию пластового давления и т.д. Особенно остро данная проблема стоит при использовании замкнутых систем водоснабжения, где применяются стальные резервуары запаса воды для технических целей, и эта ситуация осложняется повышением температуры воды в жаркое время года. Поэтому возникает необходимость поиска новых экологически безопасных и эффективных ингибиторов коррозии. Наиболее подходящими ингибиторами в водной среде могут служить дифосфаты, модифицированные ионами *d*-элементов [1, 2]. При этом, как указано в литературе [3], имеют место процессы комплексообразования, подавляющие процесс гидролиза полифосфата. Однако механизм защитного действия полифосфатов, в частности дифосфат-ионов, остается до сих пор мало изученным, а информация по данной проблеме практически отсутствует. Эффективное использование дифосфатов в разных условиях требует систематических экспериментальных исследований.

Цель данной работы — исследовать торможение коррозионных процессов под влиянием дифосфатных комплексов, образующихся в воде с ионами четырехвалентного титана и ванадия, существующих в растворе в качестве ионов титанила (TiO^{2+}) и ванадила (VO^{2+}).

Экспериментальная часть

В эксперименте изучаемые коррозионные среды состояли из комплексообразующих титанил- и ванадил-дифосфатных систем, полученных согласно [4], приготовленных на технической пластовой воде, применяемых на нефтегазовом месторождении и предназначенных для подготовки товарной нефти. Для сопоставления ставился эксперимент, где коррозионной средой являлась техническая вода без добавления ингибитора (холостой опыт), а также исследовались системы, состоящие только из дифосфата, взятые в тех же соотношениях без добавления солей *d*-элементов.

Коррозионные процессы наблюдали на образцах стали марки СТ-3 (прямоугольные пластинки с рабочей поверхностью 8 см^2) визуальным осмотром и гравиметрическим методом согласно ГОСТу [5]. Предварительная обработка образцов стали включала зачистку и полировку их поверхности шлифовальной бумагой с последующим химическим обезжириванием в ацетоне. Процесс обезжиривания проводили в течение нескольких минут, после чего образцы промывали дистиллированной водой, сушили и взвешивали. Непосредственно перед испытаниями образцы стали активировали в 1 моль/л растворе H_2SO_4 в течение 1 минуты. Далее пластинки погружали в модельные модифицированные ионами титанила (TiO^{2+}) и ванадила (VO^{2+}) растворы дифосфатов, приготовленные на технической воде, и выдерживали при комнатной температуре на протяжении 576 часов (24 суток).

В модельных системах поддерживали концентрацию 10^{-3} моль/л. По окончании опыта с поверхности образцов стали удаляли продукты коррозии, высушивали их и взвешивали. Массовые показатели образцов использовали для дальнейших расчетов.

Скорость коррозионного разрушения стали оценивали по величине массового показателя скорости коррозии, которую рассчитывали по формуле

$$V = \frac{(m_0 - m) \cdot 1000}{S \cdot \tau},$$

где m_0 — вес стальной пластинки до опыта; m — вес пластинки после опыта; S — площадь поверхности стального образца; τ — продолжительность опыта, ч.

Эффективность действия ингибитора оценивали величиной защитного эффекта (Z , %) по формуле

$$Z = \frac{Km_0 - Km}{Km_0} \cdot 100, \%,$$

где Km_0 , Km — скорости коррозии образца в среде без добавки и с добавкой ингибитора.

Изучение механизма включало периодическое определение pH, химический анализ коррозионной водной среды на свободные ионы железа (III) и дифосфата в пересчете на P_2O_5 по известным методикам, предложенным в [6].

Идентификацию всех применяемых в эксперименте реактивов марки ч.д.а. проводили химическими и физико-химическими методами (ИКС, РФА).

Результаты и обсуждения

Результаты визуальных наблюдений показали, что при отсутствии добавок дифосфатов сталь в технической воде корродирует локально. Уже через сутки после погружения образцов на их поверхности появлялись отдельные очаги коррозии в виде пятен, далее за время опыта они увеличивались, покрываясь все больше продуктами коррозии. Концентрация трехвалентного железа в технической воде в присутствии железной пластинки увеличивалась с каждым днем (кривая 1 на рис. 1, 2).

Во всех модельных растворах, где ингибиторами коррозии взяты $TiOSO_4-Na_2H_2P_2O_7-H_2O_{техн.}$, можно отметить образование на поверхности металлических пластинок налета серого цвета. Степень защиты (табл. 1) поверхности уже на третьи сутки составляет от 22 до 46 %, лучшие ингибирующие свойства проявляются в системах $TiOSO_4:Na_2H_2P_2O_7$ — 1:3 (55,9 %), 1:4 (55,5 %), 1:5 (67,4 %). Эти свойства обусловлены уже известным из ранее проведенной работы [4] возможным образованием протонированных дифосфатных комплексных соединений с ионами титанила. При очищении поверхности пластинок от образовавшегося налета визуально было отмечено в различной мере нарушение целостности поверхности металлических пластинок, появление пятен от коррозии почти во всех образцах изучаемой системы. Растворы систем на всем протяжении эксперимента со временем теряли прозрачность, а в системах с соотношением компонентов 1:1 и 1:7 ($TiOSO_4:Na_2H_2P_2O_7$) проявилась бурая окраска гидроксида железа (III).

Таблица 1

Результаты изучения ингибирования стали в системе TiO^{2+} -дифосфат-пластовая вода

Соотношение $TiOSO_4:Na_2H_2P_2O_7$	Степень защиты Z , % периодически через 3 суток							
	Время τ (сутки)							
	3	6	9	12	15	18	21	24
1:1	22,0	24,2	33,1	35,9	38,6	39,7	42,0	43,4
1:2	30,8	35,0	35,4	36,5	37,6	37,3	38,8	42,4
1:3	33,5	38,0	38,6	40,0	51,0	52,3	53,7	55,9
1:4	36,8	43,9	46,5	47,0	48,4	50,7	55,1	55,5
1:5	46,4	48,4	46,5	49,6	54,9	64,0	64,0	67,4
1:6	33,7	37,2	48,4	46,6	49,5	49,5	54,4	54,8
1:7	32,5	40,5	42,6	44,0	45,0	48,4	51,0	51,8
Средние значения относительной погрешности (%)	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	$\pm 0,3$	$\pm 0,5$	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$	$\pm 0,3$	$\pm 0,3$

В модельных коррозионных растворах с ингибирующей системой $VOSO_4-Na_2H_2P_2O_7-H_2O_{техн.}$ уже через трое суток на поверхности стальных пластинок отмечались образования относительно

рыхлого зеленовато-серого налета, которые с течением времени увеличивались количественно. В дальнейшем эти образования легко смывались с поверхности металла и под налетом можно было заметить отсутствие коррозии, особенно при соотношении ингибирующих компонентов 1:1, 1:2 поверхность металла имела, как и до эксперимента, привычный металлический блеск. Цвет раствора в коррозионной модельной системе в течение времени исследования изменялся от светло-голубого до прозрачно-бесцветного. Это объясняется тем, что взятый в недостаточном количестве голубой сульфат ванадила в растворе связался полностью в комплексное соединение, которое, по всей видимости, обладает антикоррозионными свойствами.

Таблица 2

Результаты изучения ингибирования стали в системе VO^{2+} -дифосфат-техническая вода

Соотношение $\text{VO}_4^{2-}:\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Степень защиты Z, %							
	Время τ (сутки)							
	3	6	9	12	15	18	21	24
1:1	48,6	53,4	55,3	63,1	69,4	75,3	89,4	92,7
1:2	52,4	52,9	57,4	62,6	74,2	80,8	88,0	96,2
1:3	45,1	47,0	48,3	53,0	56,3	61,0	62,8	64,7
1:4	45,8	45,5	45,4	48,2	49,0	51,7	55,0	55,2
1:5	42,3	42,7	44,7	45,4	47,3	48,4	50,0	52,0
1:6	40,4	40,9	42,9	42,0	46,6	49,3	49,3	49,0
1:7	40,9	42,3	42,4	46,1	48,5	48,3	48,0	48,1
Средние значения относительной погрешности (%)	$\pm 0,5$	$\pm 0,4$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	$\pm 0,4$	$\pm 0,4$	$\pm 0,4$

Расчет по экспериментально полученным данным показал, что в ванадил-дифосфатных системах коррозия стали под действием ингибиторов тормозится хорошо. Лучшие защитные свойства присущи системам с соотношением исходных ингибирующих $\text{VO}_4^{2-}:\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ компонентов соответственно 1:1 и 1:2, степень защиты в которых поднимается до 96,2%. Проявление подобных свойств связано с природой модифицирующего иона и с расположением в периодической системе. Ванадий в отличие от титана проявляет лучшие комплексообразующие свойства с кислым дифосфат-ионом.

Не исключено, что в изучаемых системах могут протекать процессы образования комплексных соединений кислого дифосфата с ионами железа (III), возникших в растворе в результате коррозии стальной пластинки. Поэтому был поставлен эксперимент с применением в качестве ингибитора только дигидродифосфата натрия, разбавленного на технической воде с поддержанием тех же концентраций, что и в изучаемых системах (табл. 3). Из полученных данных видно, что торможение коррозии в системах без добавления ионов *d*-элементов ингибирование протекает только в системах с большим содержанием дифосфата. Самый большой показатель защитного действия (32,9%) проявляется в системе с соотношением компонентов воды и дифосфата 1:7.

Таблица 3

Результаты изучения ингибирования стали в системе $\text{H}_2\text{O}_{\text{техн}}:\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Соотношение $\text{H}_2\text{O}_{\text{техн}}:\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Степень защиты Z, %							
	Время τ (сутки)							
	3	6	9	12	15	18	21	24
1:1	0,0	0,5	3,1	3,7	5,8	7,4	7,4	7,9
1:2	0,8	0,9	1,2	5,6	6,6	7,9	10,3	12,3
1:3	1,6	3,2	3,9	4,9	9,3	13,7	17,4	19,4
1:4	3,1	4,9	7,6	10,3	15,9	23,6	26,0	28,1
1:5	5,0	6,9	12,4	16,8	17,0	19,5	23,0	25,3
1:6	10,9	13,7	16,6	17,9	23,8	29,0	31,4	32,7
1:7	12,7	14,8	23,9	26,0	28,5	29,4	31,6	32,9
Средние значения относительной погрешности (%)	$\pm 0,5$	$\pm 0,4$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$

Как уже отмечалось выше, на всех этапах эксперимента проводился анализ на ионы железа и ионы дифосфата в пересчете на P_2O_5 . Динамика изменения содержания железа (III) в изучаемых системах представлена на графиках (рис. 1, 2). Постоянное увеличение концентрации железа происходит в системе без ингибитора (рис. 1, 2, кривая 1). Кривые 2–8 (рис. 1, 2) отражают изменения концентрации Fe^{3+} , перешедшего в раствор с поверхности стальной пластины, в изучаемых коррозионных средах с содержанием ингибитора.

В коррозионной среде, где ингибитором является система $TiOSO_4-Na_2H_2P_2O_7$, низкая концентрация ионов железа отмечается в системе 1:5, 1:4 (кривые 6 и 5), именно там, где по результатам гравиметрического анализа наблюдается больший защитный эффект.

В коррозионной среде, где ингибитором служили системы $VOSO_4-Na_2H_2P_2O_7$, низкая концентрация ионов железа наблюдается при соотношении 1:1 и 1:2. Тем самым данные защитного действия ингибитора, приведенные в таблицах 1 и 2, подтверждаются изменениями концентрации железа в растворах. В эксперименте учтен тот факт, что природная техническая вода, подаваемая из стальных резервуаров, имеет в своем составе ионы двух- и трехвалентного железа.

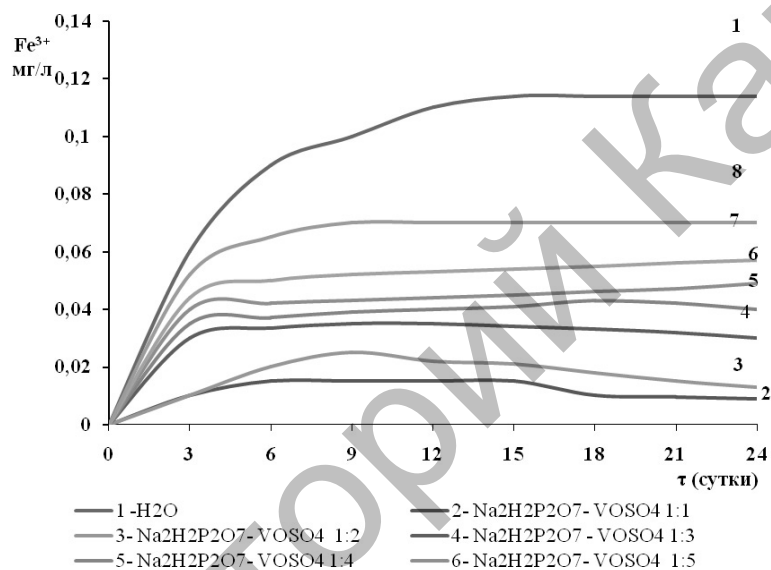


Рис. 1. График относительного изменения концентрации ионов Fe^{3+} в коррозионной среде ингибитором $TiOSO_4-Na_2H_2P_2O_7-H_2O$ (техн.) в зависимости от времени (сутки)

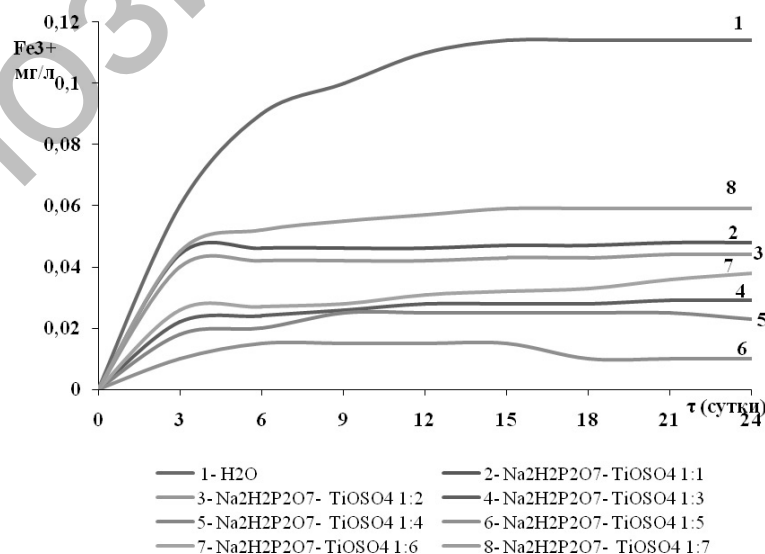


Рис. 2. График относительного изменения концентрации ионов Fe^{3+} в коррозионной среде с ингибитором $VOSO_4-Na_2H_2P_2O_7-H_2O$ (техн.) в зависимости от времени (сутки)

Изменение концентрации дифосфата в пересчете на P_2O_5 на графиках представлены на рисунках 3 и 4, откуда видно, что концентрация дигидродифосфата натрия падает в тех коррозионных системах, где значения степени защиты ингибитора выше. Этот факт подтверждает предположение об образовании дифосфатных комплексов и их локализации на поверхности металла как защитного слоя.

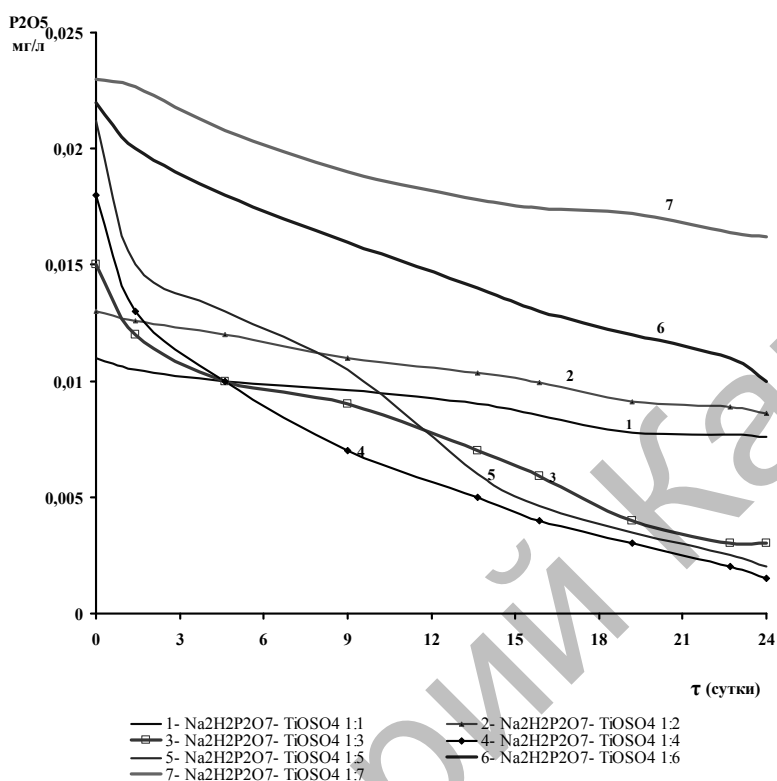


Рис. 3. График изменения концентрации ионов P_2O_5 в коррозионной среде с ингибитором $TiOSO_4$ - $Na_2H_2P_2O_7$ - $H_2O_{техн.}$ в зависимости от времени (сутки)

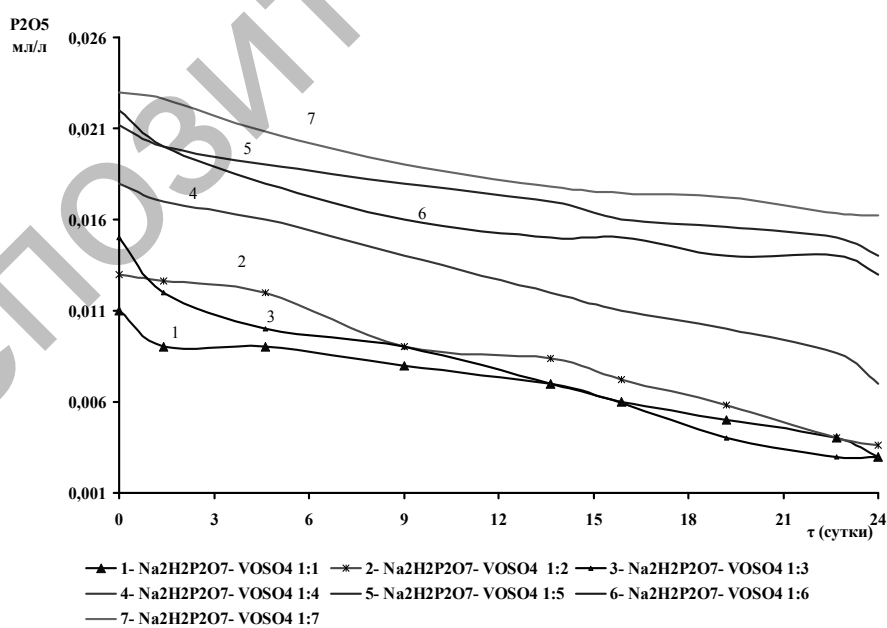


Рис. 4. График изменения концентрации ионов P_2O_5 в коррозионной среде с ингибитором $VOSO_4$ - $Na_2H_2P_2O_7$ - $H_2O_{техн.}$ в зависимости от времени (сутки)

Как видно из результатов экспериментов, ионы d -элементов использованные в качестве модифицирующих добавок к дигидродифосфату, показали себя как эффективные ингибиторы коррозии стали. На основе указанных вышефактов можно предположить, что механизм защитного действия модифицированных фосфатов обусловлены сорбционными процессами на поверхности стальной пластины в связи с образованием дифосфатных комплексных соединений, вследствие подавления процесса гидролиза.

References

1. *Niyazbekova A.B.* Influence of the salts d -element on stability in water polyphosphate: Avtoref. ... of the chemical sciences. — Almaty, 1997.
2. *Kamalova G.S.* Interaction hydro- and dihydrodiphosphate with salt manganese, cobalt, copper and zinc: Avtoref. ... of the chemical sciences. — Almaty, 1999.
3. *Prodan E.A., Prodan L.I., Ermolenko N.F.* Tripolyphosphates and their using. — Minsk, 1969. — 533 p.
4. *Kuanysheva G.S., Niyazbekova A.B., Dauletкалиева S.S.* The study of the processes complexformation in system $\text{TiOSO}_4\text{-Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ // Youth and science: reality and future: Materials of III International scientifically-practical conference. — Nevinnomyssk. — P. 131–133.
5. The GUEST 9.506–87 (SE SEV 5733–86) Inhibitors to corrossions metal in water-oil ambience.
6. *Lurie Y.Y.* Analytical chemistry industrial drainage of water. — M.: Chemistry, 1984. — 448 p.

УДК 543.226:546.221

Изучение процессов комплексообразования в системе $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CrCl}_3\text{-H}_2\text{O}$

Studying of complexformation processes in system $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CrCl}_3\text{-H}_2\text{O}$

Куанышева Г.С.¹, Ниязбекова А.Б.², Даулеткалиева С.С.²

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы;

²Западно-Казахстанский государственный университет им. М.Утемисова, Уральск

Потенциометриялық және молярлы катынас әдістерімен Cr^{3+} ионымен модифицирленген $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ комплекстүзілу процесері зерттелді. Жаңа заттың тұрақтылық константасын және құрамын анықтау мақсатында берілген жүйелердің $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CrCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ химиялық және физикалық-химиялық сараптамалары жүргізілді. Сараптама нәтижелерінен есептеулер алынды. УК-спектроскопиялық сараптама нәтижелері бойынша түзілген кешеннің қанығу диаграммасы құрылып, лиганд саны, тұрақсыздық константасы анықталды.

Complexform $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ modified with ions Cr^{3+} potentiometrically find method of molarn relations was studied. According to the UV-spectroscopical analysis for investigational systems the diadramms of saturation were built. To determine the constant and structure of the substance the chemical and physical chemical analysis of the investigated systems $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CrCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ was dane. The calculations from the analysis results were given. The standard energy of formation, the ligoide number complexe in solution were calculated.

В настоящее время изучению комплексообразования в растворах уделяется большое внимание. Известно много публикаций, рассматривающих комплексообразование d -элементов в водных и водно-органических растворах с органическими и неорганическими лигандами [1–3], но до настоящего времени малоизученными являются комплексы дифосфатов с металлами. В литературных источниках [4, 5] приведены данные по изучению процессов комплексообразования дифосфат-иона с двухвалентными металлами d -ряда потенциометрическими методами. Интерес к изучению данных процессов связан с их свойством ингибировать коррозию стали в водных и водно-солевых коррозионных средах.

В настоящей работе представлены результаты исследования синтеза комплексов трехвалентного хрома с дифосфатом в водном растворе при концентрации 10^{-3} моль/л. Идентификация полученных веществ проводилась потенциометрическими, спектрофотометрическими и расчетными методами.