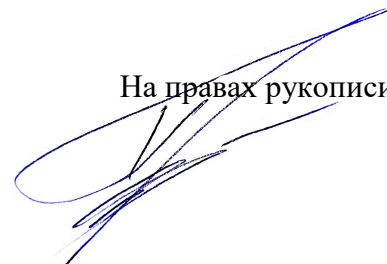


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский государственный лесотехнический
университет»

На правах рукописи



Протазанов Афанасий Андреевич

**ИНГИБИРОВАНИЕ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ И КОРРОЗИИ В
ВОДОСНАБЖЕНИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ И
ЭНЕРГЕТИКЕ**

2.1.4. Водоснабжение, канализация, строительные системы
охраны водных ресурсов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Дрикер Борис Нутович

Екатеринбург – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ И КОРРОЗИИ МЕТАЛЛА НА ПРЕДПРИЯТИЯХ РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.....	12
1.1. Ингибиторы солеотложений на основе органофосфонатов.....	12
1.2. Ингибиторы коррозии на основе органофосфонатов.....	20
1.3. Защитные покрытия на основе органофосфонатов.....	29
Выводы к Главе 1.....	35
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	37
2.1 Объекты исследования.....	37
2.2 Метод коррозионных испытаний.....	39
2.3 Метод комплексной оценки ингибирования коррозии и солеотложений	40
2.4. Метод изучения кристаллизации сульфата кальция.....	41
2.5. Эллипсометрия.....	43
2.6. Спектрометрия.....	44
2.7. Методика статистической обработки результатов.....	45
Выводы к Главе 2.....	46
ГЛАВА 3. ИНГИБИТОРЫ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ И КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ОРГАНОФОСФОНАТОВ.....	47
3.1 Исследование эффективности ингибирования солеотложений.....	47
3.3 Исследование эффективности ингибирования коррозии и солеотложений на воде различной минерализации (динамические условия).....	64

3.4 Исследование предотвращения минеральных отложений в воде с Боголюбовского месторождения.....	77
ГЛАВА 4. ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ КАК СПОСОБ ИНГИБИРОВАНИЯ КОРРОЗИИ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ЭНЕРГЕТИКЕ	82
Выводы к Главе 4.....	90
ГЛАВА 5. ИСПЫТАНИЯ МАГНИЕВЫХ КОМПЛЕКСОНАТОВ НТФ	92
5.1. Разработка технологии ингибирования коррозии и снижение минеральных отложений в тепловых сетях южной части г. Полевского	92
5.2 Разработка технологии ингибирования коррозии и солотложений для ООО «УРАЛ-сахар 1».....	97
Выводы к Главе 5.....	100
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	101
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	103
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	128
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	136
ПРИЛОЖЕНИЕ 3.....	138

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

БТА – бензотриазол

ВТИ – всероссийский теплотехнический институт

ГМДФ – гексаметилендиаминотетраметилефосфофоновая кислота

ДК – дубильная кислота

ДПФ – 2-оксидиаминопропанолтетраметилефосфофоновая кислота

ОДФА – октадецилфосфофоновая кислота

ОЭДФ – 1-гидроксиэтилиден-1,1-дифосфофоновая кислота

ОФ – органофосфонаты

МИДФ – метилиминодиметилефосфофоновая кислота

ИРЕА – научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых веществ

ПАПЕМП – полиаминополиэфирметилефосфонат

ПДК – предельно допустимая концентрация

Трилон Б – динатриевая соль ЭДТА

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота

ИЭОС – институт элементоорганических соединений

НТФ – нитрилотриметилефосфофоновая кислота

ЭДФ – этилендиаминтетраметилефосфофоновая кислота

ИОМС – ингибитор отложений минеральных солей (основное вещество НТФ)

КИСК – комплексный ингибитор солеотложений и коррозии

ФБТК – 2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбофоновая кислота

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Образование минеральных отложений и коррозии конструкционных сталей в технологических процессах, связанных с использованием воды в качестве хладагента, теплоносителя, гидротранспорта является серьезной проблемой уже более сотни лет и не теряет своей актуальности и в настоящее время.

Внедрение ресурсосберегающих технологий, создание замкнутых и бессточных систем водоснабжения еще более усугубляет проблемы минеральных отложений и коррозии при внедрении новых технологий с использованием современного оборудования. Об актуальности проблем свидетельствуют данные, согласно которым, отложения толщиной 1-2 мм приводят к перерасходу топлива до 13%, а вследствие коррозионного износа теряется до 25% ежегодно производимой конструкционной стали.

Предотвращение минеральных отложений в каждый временной период соответствовал технологическим возможностям и развивался по пути использования различных химических реагентов-затравок, органических фосфатов и полифосфатов, низкомолекулярных полимеров, органических фосфонатов (ОФ). Наиболее успешным с практической точки зрения являлось использование для обработки водных систем органических фосфонатов. Это стало возможным благодаря работам по их синтезу, выполненным в СССР (институт элементоорганических соединений – ИЭОС академии наук под руководством академика Кабачника М.И.).

Уникальная способность ингибировать минеральные отложения различного химического состава и малый (субстехиометрический) расход реагентов (1-5 мг/л), в зависимости от их химического состава и строения, обеспечивали их широкое внедрение в различных отраслях промышленности – металлургии, теплоэнергетике, добыче и переработки нефти. По существу, с большими или меньшими эксплуатационными затратами, проблема минеральных отложений была решена к концу 90-х годов.

Однако, решение проблемы отложений усугубило явления, связанные с коррозионным износом. В значительной степени это было связано с тем, что из-за отсутствия отложений поверхность металла становилась легкодоступной, как для электрохимической, так и кислородной коррозии. Также, как и ингибирование образования отложений, проблемы коррозии решаются с использованием химических реагентов – хроматов, силикатов, органических аминосодержащих соединений и др. Их применение ограничивается высокой стоимостью, вредным воздействием на окружающую среду.

Решение проблемы коррозии стало возможным с использованием ОФ в композиции с комплексонатами, в частности, с цинком. Их применение позволяет предотвращать коррозию при одновременном ингибировании образования минеральных отложений. Применение подобных композиционных составов ограничивается в первую очередь, их расходом (на порядок большим, чем применяется для предотвращения отложений и составляет 10-100 мг/л обрабатываемой воды). Как следствие: увеличение стоимости, невозможность использования в системах отопления и горячего из-за несоответствия состава воды СНИПам. В системах охлаждения не исключается возможность попадания воды в водоемы культурно-бытового (ПДК по цинку 1,0 мг/л) и рыбохозяйственного назначений (ПДК по цинку 0,01 мг/л).

Об актуальности проблемы свидетельствует тот факт, что затраты на водоподготовку в настоящее время оцениваются в миллиарды долларов, и эта сумма ежегодно увеличивается на 10-15%. Рентабельность производства, при высоком спросе на реагенты, обуславливает разнообразие выпускаемых продуктов. Часто эти продукты являются коммерческими, и их сравнительная оценка не имеет определенных критериев.

В связи с этим, актуальным является создание ингибиторов на основе ОФ, а также композиций, не содержащих экологически-опасных аддендов, при одновременном снижении стоимости реагентов, которые будут

эффективно ингибировать коррозию и солеотложения при более низких концентрациях, что даст возможность использовать их в более широких масштабах при ужесточении требований, как к качеству используемой в системах воды, так и сбросных и сточных вод.

Степень разработанности проблемы. Вопросам ингибирования солеотложений и коррозии посвящено значительное количество работ отечественных и зарубежных авторов. Большой вклад в это направление внесли: М.И. Кабачник, Н.М. Дятлова, Б.Н. Дрикер, К.И. Попов, К.Д. Панфилова, Н.В. Цирульникова, Ю.И. Кузнецов, Ф.Ф. Чаусов, Г.Я. Рудакова, M. Xia, L. Wang, H.S. Awad, D. Liu, и др.

Выпуск реагентов ведется российскими («Химпром», «Нитон», «Экоэнерго», «НПФ Траверс» и др.) и зарубежными (Albrit&Wilson, Monsanto, Jurby и др.) компаниями. Разработаны и используются композиции на основе ОФ и их комплексонов, чаще под фирменными названиями: КИСК марок 1, 2, Б (комплексный ингибитор солеотложений и коррозии); АФОН-200-60А; ПАФ-13 (однозамещенная натриевая соль на основе полиэтиленполиаминметилфосфоновой кислоты); ИОМС марок 1, 2, 1М (ингибитор отложений минеральных солей) и др.

Существующие ингибиторы коррозии на основе ОФ часто не отвечают требованиям эффективности, стабильности и безопасности, а также могут быть дорогостоящими и ограниченными в применении. В диссертации представлена новая концепция ингибиторов коррозии на основе ОФ со щелочноземельными металлами.

Цель работы – разработка и исследование композиционных составов на основе магниевых комплексонов органофосфонатов для одновременного ингибирования солеотложений и коррозии в водоснабжении промышленных предприятий.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы и решены следующие задачи:

– провести обзор и сравнительный анализ отечественных и зарубежных ингибиторов коррозии и солеотложений, применяемых в энергетике, нефтегазовой промышленности, химической промышленности, с учетом современных тенденций в области химической обработки воды и повышенных требований к экологической безопасности;

– получить и исследовать реагенты и композиции с учетом возможностей отечественных производителей;

– с использованием критериев оценки эффективности, позволяющих сопоставить реагенты между собой, осуществить выбор для конкретных условий эксплуатации;

– исследовать возможность использования щелочноземельных металлов в композициях для ингибирования солеотложений и коррозии взамен цинковых аналогов;

– изучить механизм образования защитных пленок, ингибирующих коррозию, и с помощью современных методов исследований определить их состав;

– разработать технологию нанесения защитных покрытий, позволяющих снизить общие расходы на водоподготовку в конкретных технологических системах.

Научная новизна диссертации:

1. Разработаны новые магниевые комплексные соединения на основе оксиэтилидендифосфоновой (ОЭДФ), нитрилотриметиленфосфоновой (НТФ) и диаминопропанолтетраметилфосфоновой (ДПФ) кислот с различным мольным соотношением лигандов и металла. Полученные комплексонаты обладают улучшенными свойствами и обеспечивают высокую эффективность в стабилизации воды в системах водопользования. На основе полученных данных, разработан новый состав композиции для стабилизационной обработки воды, предотвращающий образование отложений и коррозию (патент РФ № 2745822);

2. Установлено и экспериментально подтверждено, что магниевые комплексонаты ОЭДФ, НТФ и ДПФ при мольных соотношениях $OF:Me = 2:1$ и $2,5:1$ являются наиболее эффективными ингибиторами коррозии и

солеотложений в диапазоне температур 20-90 °С в водах различного минерального состава;

3. Показано, что по своей эффективности при ингибировании солеотложений как магниевые, так и цинковые комплексоны ОФ не уступают «чистым» ОФ;

4. Установлено, что образование защитной пленки на поверхности металла, позволяет снизить расход реагента при ингибировании коррозии конструкционной стали (патенты РФ № 2784714, 2775595);

5. Образующая защитная пленка рентгеноаморфна, ее состав, определенный методом атомной абсорбции (атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo фирмы «Thermo Scientific»), включает, %: $P - 15,72$ (в пересчете на НТФ – 50,54), $Fe - 14,52$, $Mg, Zn - 0,11-0,13$, что близко мольному соотношению $НТФ:Fe = 1,5:1$.

Теоретическая и практическая значимость работы:

– синтезированы и исследованы новые хелатные ингибиторы солеотложений и электрохимической коррозии углеродистой стали, доступные для промышленного применения, на основе ОФ с магнием. Комплексные ингибиторы демонстрируют высокую эффективность при низких концентрациях и обеспечивают заметное снижение коррозии и образования отложений в системах водоподготовки в нефтегазовой промышленности;

– с целью снижения расхода реагентов для ингибирования коррозии, предложено на базе комплексонов цинка и магния предварительно создавать защитную пленку на поверхности металла, обеспечивающую ингибирование коррозии ниже нормативных величин при существенном снижении их расхода;

– выданы рекомендации по применению в качестве универсального ингибитора солеотложений и коррозии композиции на основе магниевого и цинкового комплексоната НТФ в котельной г. Полевского, работающей на воде городского пруда;

– разработан и успешно испытан в производственных условиях новый комплексный ингибитор коррозии и образования карбонатных отложений, на основе нитрилотриметиленфосфоновой кислоты с магнием.

Методология и методы исследования. Для оценки количества и состава отложений, величины коррозии, состава защитных покрытий использовали химические и инструментальные методы, в том числе: для измерения величины коррозии – метод поляризационного сопротивления прибором «Эксперт-004»; для определения состава и толщины защитных покрытий – методы эллипсометрии и атомной абсорбции; для оценки величины погрешности – методы математической статистики.

Степень достоверности результатов исследования. Все исследования выполнены в полном объеме с использованием современного оборудования. Представленные в текстовой части научные положения, выводы и результаты основаны на лабораторных исследованиях.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методология исследований и выбора реагента для одновременного ингибирования коррозии и солеотложений.
2. Закономерности влияния магниевым комплексонатов ОФ на величину коррозии низкоуглеродистой стали (Ст. 3) и кристаллизацию малорастворимых солей ($CaSO_4$, $CaCO_3$).
3. Влияние минерализации воды на эффективность и концентрацию используемых реагентов.
4. Результаты экспериментальных исследований для решения задач по предотвращению минеральных отложений и коррозии металла с использованием магниевых комплексонатов.
5. Влияние различных факторов на образование защитных покрытий, составы и механизм их образования.
6. Результаты применения ингибиторов многоцелевого назначения в промышленных условиях.

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач диссертации, проведении исследований, обработке и анализе полученных результатов, и написании выводов.

Апробация результатов. Материалы диссертации представлены на XV Международном научно-практическом симпозиуме и выставке «Чистая вода России-2019»; Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные тенденции развития химической технологии,

промышленной экологии и техносферной безопасности» (г. Санкт-Петербург, 2020 г.); III международном научно-практическом форуме «Нефтяная столица-2020» (г. Нижневартовск, 2020 г.); IV международном научно-практическом форуме «Нефтяная столица-2021» (г. Ханты-Мансийск, 2021 г.); V международном научно-практическом форуме «Нефтяная столица-2022» (г. Сургут, 2022 г.); III международной научной конференции «Устойчивое и эффективное использование энергии, воды и природных ресурсов» (г. Санкт-Петербург, 2021 г.), Всероссийской научно-технической конференции «Совершенствование систем водоснабжения и водоотведения по очистке природных и сточных вод» (г. Самара, 2023 г.), 81-ой Всероссийской научно-технической конференции «Традиции и инновации в строительстве и архитектуре» (г. Самара, 2024 г.).

Материалы диссертации были представлены на региональных, межрегиональных, всероссийских и международных мероприятиях: Всероссийский инженерный конкурс-2019 (г. Симферополь, 2019 г.); Всероссийский инженерный конкурс-2021 (г. Москва, 2021 г.).

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач диссертации, проведении исследований, обработке и анализе полученных результатов и написании выводов.

Публикации по результатам исследований. Результаты работы полностью отражены в 25 научных публикациях, в том числе в 5 статьях, опубликованных в периодических научных изданиях, рекомендованных ВАК России и 1 в изданиях базы данных Scopus и WoS; получены 3 патента на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 139 листах машинного текста и состоит из введения, 5 глав, списка литературы из 202 наименований, содержит 31 рисунок, 28 таблиц и 3 приложения.

ГЛАВА 1. ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ И КОРРОЗИИ МЕТАЛЛА НА ПРЕДПРИЯТИЯХ РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

1.1. Ингибиторы солеотложений на основе органофосфонатов

Проблеме образования минеральных отложений более 100 лет. Первые научные публикации, касающиеся этого вопроса относятся к 1905 г. и связаны с использованием воды в качестве источника пара, теплоносителя, хладагента [4, 8, 9]:

- образование отложений на теплопередающих поверхностях энергетического оборудования (паровые конденсаторы ТЭЦ, водогрейные котлы) приводят к нарушению технологического процесса, перерасходу топлива и электроэнергии;
- при добыче нефти, в результате многократного использования ограниченного объема воды в ней происходило концентрирование солей и, как следствие, образование солеотложений, которые существенно уменьшали производительность нефтяных скважин [26];
- в металлургии вода использовалась в качестве хладагента. В результате образования отложений на теплопередающих поверхностях снижается надежность работы металлургического оборудования доменных, ферросплавных и сталеплавильных печей.

На каждом временном этапе данная проблема решалась по-своему, в энергетике – применение различных затравок ($CaCO_3$, $Mg(OH)_2$, $CaSO_4$, $MgCO_3$) [184], в нефтяной промышленности – использование метафосфата натрия [26], в металлургии – использование силиката натрия [1].

С развитием производства эволюционировала и технология использования защитных добавок, соответствующая уровню научного и технического прогресса. Использование химических реагентов имело очевидные преимущества, так как не требовало значительных капитальных

затрат, а системы приготовления и дозирования реагентов были достаточно просты и надежны в использовании.

Мощный толчок развития технологий в 1960-х годах связан с сокращением водопотребления и усиливающимися тенденциями по созданию экологически чистых ресурсосберегающих технологий. Наибольший интерес у научного сообщества представлял способ предотвращения солеотложений с помощью фосфатов и фосфонатов.

Однако, недостатками применения фосфатов, а позднее полифосфатов в качестве ингибиторов солеотложений являлась их нестабильность при высоких температурах и склонность к гидролизу до ортофосфатов с последующим выпадением кальциевых (реже магниевых) отложений [118].

Было установлено, что ингибирующими свойствами помимо полифосфатов обладают фосфорорганические соединения – ОФ, в молекулах которых фосфонатная группа ($PO(OH)_2$) связана с атомом углерода [19, 108, 137].

Фосфонаты ($R_3C-P(O)(OH)_2$) структурно отличаются от полифосфонатов ($R_3C-O-P(O)(OH)_2$) тем, что они имеют связь $P-C$, а не связь $P-O$. Это структурное отличие придает фосфонатам превосходные эксплуатационные характеристики, в том числе высокую химическую стойкость в условиях экстремальных значений pH и температуры, способность изолировать металлы. Во многих случаях они способны препятствовать росту кристаллов отложений при концентрациях намного ниже стехиометрических уровней реакционноспособных катионов [78, 109, 124].

Первые работы по синтезу и изучению физико-химических свойств ОФ и применению данного класса соединений в качестве ингибиторов солеотложений начались в конце 1960-х годов. Первооткрывателями принято считать сотрудников ИЭОС АН СССР и ИРЕА М.И. Кабачника, Н.М. Дятлову, М.В. Рудомино и др. [19, 24, 65, 66].

В 1975 году специалистами Уральского лесотехнического института была внедрена стабилизационная обработка воды на Кировградском медеплавильном комбинате, с помощью опытной партии ИОМС, полученном Нижнетагильским филиалом НИИ пластических масс [41].

Обеспечение предприятий цветной и черной металлургии ингибиторами солеотложений совместно с сотрудниками ИРЕА и других организаций в 1984 г. было создано промышленное производство ИОМС-1.

В 1990-х годах появляются первые публикации по внедрению ОФ в системах теплоснабжения. Однако детальных исследований, обосновывающих использование ОФ в условиях теплосети, не проводились.

В работе Дрикера Б.Н. [15] детально рассмотрены технологии получения и промышленного применения ингибиторов солеотложений вплоть до 1990 г. Было изучено влияние комплексонов ОФ различного химического строения на кристаллизацию малорастворимых солей. Проведенное исследование показало, что эффективность действия алканфосфонатов как ингибиторов коррозии повышается при увеличении степени функционализации молекулы, увеличении размера алифатической цепи и введении ароматического кольца. Эти факторы усиливают способность фосфонатов связывать ионы металлов и образовывать защитный слой на поверхности металла. Получены композиционные составы для предотвращения отложений в замкнутых и бессточных системах водоснабжения с использованием в качестве основы фосфорсодержащих комплексонов.

Затраты на водоподготовку до 1990 г. оценивались в 1 млрд. долларов, и эта цифра с каждым годом увеличивается в среднем на 10%.

Дальнейшее развитие шло по пути совершенствования как технологий получения, так и технологий применения новых реагентов для ингибирования солеотложений.

Принято считать, что к 2000 г. проблема образования минеральных отложений была решена с использованием ОФ. В 2004 г. ВТИ с участием МЭИ, ОАО Химпром, ИРЕА и УралВТИ подготовил «Методические

указания», в которых был представлен обобщенный эксплуатационный опыт применения ОФ.

Сегодня идут работы по удешевлению и усовершенствованию этого процесса, сокращению затрат на водоподготовку и снижение влияния различных компонентов на процесс ингибирования.

Явления коррозии и солеотложений рассматриваются как основные неразрывные проблемы, возникающие во всех технологических процессах, наносящие существенный ущерб экономике [128]. Не менее опасно ухудшение экологической ситуации, вызванной попаданием загрязненных сточных вод и продуктов коррозии в окружающую среду [133].

В значительной степени это обусловлено тем, что расход воды, потребляемый промышленностью (металлургическая, нефтяная, химическая и т.д.), огромен. Чаще всего вода расходуется в системах охлаждения и отопления, гидротранспорте и т.д. [31, 42, 43, 110, 190, 191, 200, 202]. Стоит отметить, что основными конструкционными материалами на подавляющем числе предприятий являются низкоуглеродистые стали.

Как следствие, образование минеральных отложений и коррозия низкоуглеродистой стали в промышленных системах водоснабжения находится в эпицентре научных исследований в течение последней сотни лет. Коррозия металла в водных растворах чаще всего происходит из-за взаимодействия с растворенным в воде кислородом и агрессивными анионами (сульфат, хлор и т.д.), что приводит к поломке и сокращению срока службы технологического оборудования [92, 105].

Образование отложений обусловлено наличием в воде ионов щелочноземельных металлов, сульфатов, карбонатов и т.п. С ростом температуры, у многих из накипеобразующих солей происходит повышение концентраций ионов до уровня пересыщения. В результате образуются такие минеральные отложения, как карбонат кальция [3, 30, 61, 68, 95, 102, 113], сульфат кальция [25, 29, 161], фосфат кальция [7], сульфат бария [69, 71, 77, 93, 94, 120] и другие малорастворимые соли [84, 99, 127, 170]. Образование

подобных отложений приводит к серьезным эксплуатационным проблемам. После формирования первых их слоев, последующие будут непрерывно «прилипать» к ним и становиться все плотнее и толще. Таким образом, солеотложения могут значительно уменьшить внутренний диаметр трубопровода, замедлить и сократить поток жидкости [82, 201], особенно когда вода контактирует с нагретой поверхностью [79], снижая при этом эффективность охлаждения системы водоснабжения [139]. О влиянии отложений на работу отопительного оборудования и потребление энергии исследовали Dobersek, D. и Goricanec, D. Авторами установлено, что слой накипи толщиной от 1 до 7 мм может увеличить потребление энергии до 40% [101].

Методы удаления отложений, в частности механическое соскабливание и кислотная промывка, очень дороги и нарушают работу оборудования [165]. Таким образом, химические ингибиторы являются наиболее экономичными и эффективными методами предотвращения минеральных отложений [96, 100, 117, 180]. Хотя механизм ингибирования ингибиторов отложений все еще обсуждается, принято считать, что ингибиторы могут адсорбироваться на активных участках поверхности кристаллов отложений на ранней стадии образования частиц, предотвращая дальнейший рост в более крупные. Эти активные центры включают изгибы и края ступеней, где частицы солеотложений могут непрерывно расти. В отличие от хелатирующих реагентов, взаимодействующих с накипеобразующими солями ингибиторы, могут предотвращать образование накипи в субстехиометрических соотношениях [201].

Наиболее часто используемые ингибиторы солеотложений включают ОФ (ОЭДФ, НТФ, ДПФ, ГМДТФ и т.д.), поликарбоксилаты, алифатические амины и т.д. [19, 64, 98, 119, 129, 135, 169, 173, 187, 197]. Из литературы известно, что ОФ действуют, преимущественно предотвращая стадию роста кристаллов, в то время как полимерные ингибиторы обычно являются ингибиторами зародышеобразования [83, 126].

Поиск требований для обработки усложняется также и потому, что предприятия малой энергетики, в основном, используют артезианскую воду с разнообразным содержанием минеральных солей. Дополнительно к этому, использование ОФ при высоких температурах может ограничивать их применение.

Исследование термического разложения (термолиз) ОЭДФК и НТФ впервые было опубликовано сотрудниками ИРЕА в 1978 г. [20, 21]. В ходе проведенных исследований показано, что термолиз ОЭДФК и НТФ в основном идет по реакции гидролиза. Основными продуктами термолиза, в диапазоне температур 120-250 °С являются ортофосфорная кислота, спирты, амины. В связи с чем, возможно образование труднорастворимых солей кальция.

В работе [6] изучен термолиз ОФ и их композиций, произведенных как в отечественных, так и зарубежных предприятиях. С использованием метода ИК-спектроскопии было установлено, что деструкция НТФ и ДПФ протекает через образование МИДФ. первые экспериментальным путем, в условиях промышленного производства, была подтверждена возможность использования модифицированного реагента ИОМС, при температурах на выходе из котла до 140 °С. Полученные результаты позволили существенно расширить области применения ОФ в различных температурных диапазонах.

Так Белоконовой А.Ф. в [5] было показано, что ИОМС-1 термически стабилен до 150 °С, а ОЭДФК до 130 °С. Однако при использовании ИОМС-1 на котлах ПТВМ-180, при 134 °С отмечался рост температуры металла, в результате чего температура за котлом была ограничена 125 °С, несмотря на высокую термостойкость ИОМС-1.

С точки зрения технологии, большая часть ОФ термически стабильны в диапазоне температур воды 130-150 °С. Стоит учесть, что термолиз в промышленных условий необходимо отслеживать некоторым регионам, в частности Урал, Сибирь, в связи низкими температурами воздуха в зимний период.

В работах [132, 169, 195] представлены результаты по использованию различных ОФ по отношению к осаждению кальцита ($CaCO_3$). Авторами установлено, что при увеличении количества функциональных групп защитный эффект увеличивается.

М.М. Reddy и др. [173] при исследовании действия двух типов карбоновых кислот на торможение скорости роста кристаллов кальцита пришли к выводу, что жесткие циклические поликарбоновые кислоты (циклопентантетракарбоновая и тетрагидрофурантетракарбоновая кислоты) более эффективны, чем линейные поликарбоновые кислоты (трикарбалловая кислота и лимонная кислота). Птероил-L-глутаминовая кислота также успешно прошла испытания в качестве ингибитора солеотложений, которая может быть использована при добыче нефти [129].

Mohamed El Housse и др. проводили исследование дубильной кислоты (ДК), в качестве экологически чистого ингибитора солеотложений. Авторами установлено, что добавление ДК с концентрацией около 8 мг/л полностью предотвращает образование карбоната кальция в условиях эксперимента. А при концентрации 2 мг/л, происходило значительное изменение морфологии отложений и кристаллических фаз [103]. По нашему мнению, данный факт ограничивает широкое применение данного ингибитора на предприятиях, в связи с тем, что его применение требует определенного минерального состава используемой воды.

Многие исследователи предлагают использовать в качестве ингибитора солеотложений 2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновую кислоту (ФБТК) [145, 148, 151, 159, 162, 193]. Однако, для эффективного ингибирования (>90%), концентрации ФБТК в разы превышают ОЭДФК, НТФ, ДПФ, и, как следствие, практическая значимость его применения ниже.

Отложения в виде карбоната кальция не единственные, с которыми могут сталкиваться промышленность в производственных процессах. Сульфат кальция, при нагревании может образовывать отложения гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). В работе [73] исследована возможность использования фосфонатной

обработки воды, с помощью ОЭДФ и НТФ. Стоит отметить, что комплексоны данного типа при ингибировании солеотложений хоть и вступают в реакцию комплексообразования с катионами кальция и магния, однако существенно повлиять на растворимость сульфатных и карбонатных отложений не могут.

До настоящего времени роль ингибиторов солеотложений в предотвращении образованию частиц аморфного фосфата кальция на поверхности осмотических мембран неоднозначны и противоречивы. S.P. Chesters в работе [97] сделал вывод, что ингибитор (смесь фосфонатов и карбоновых кислот) был эффективен в предотвращении образования $Ca_3(PO_4)_2$ на заводе по повторному использованию сточных вод при 75% извлечении с концентрацией кальция и ортофосфата 160 мг/л и 15-25 мг/л, соответственно. Кроме того, небольшая доза (2-5 мг/л) упомянутого средства против образования накипи может повысить стабильность пересыщения растворов, что может исключить использование кислот при обратном осмосе сточных вод (где фосфат кальция представляет собой серьезную проблему из-за высокого содержания фосфатов).

В то же время, G. Greenberg и др. [114], пишут, что средства против образования накипи не были эффективны в предотвращении осаждения фосфата кальция на мембране обратного осмоса при подаче раствора синтетического концентрата ($Ca^{2+} = 330 \text{ мг/л}$, $PO_4^{3-} = 28 \text{ мг/л}$). Однако в их исследовании были проведены эксперименты с использованием трубчатой мембраны обратного осмоса, в которой пермеат (поток вещества, проходящий через полупроницаемую мембрану в процессе мембранного разделения) и концентрат возвращались обратно в питающий резервуар. Пилотные исследования обратного осмоса, проводимые с рециркуляцией концентрата/пермеата, часто являются предметом споров среди исследователей, поскольку они не являются репрезентативными для условий полномасштабных систем обратного осмоса из-за: времени пребывания в рециркуляционной системе намного большим, чем время пребывания концентрата на последней стадии полномасштабных установок обратного

осмоса. Рециркуляция концентрата обратно в питательный бак может ускорить процесс образования накипи, поскольку могут образовываться микрокристаллы. Кроме того, производители средств против накипи подчеркивают, что эти средства могут быть не столь эффективны в системах с рециркуляцией, как должны быть в однократных проточных системах (таких как системы обратного осмоса), и поэтому эффективность ингибиторов солеотложений, оцененная в системах с рециркуляцией, может быть нерепрезентативной.

Применение ингибиторов солеотложений в широких промышленных масштабах резко обострило проблему коррозии низкоуглеродистых сталей. Это связано с тем, что ОФ не только предотвращают образование отложений, но и способствуют механохимическому разрушению образовавшихся старых отложений. В результате обнажения металла интенсифицировались процессы коррозии. Учитывая тот факт, что ОФ являются эффективными ингибиторами солеотложений, представлялось целесообразным на их основе модифицировать ОФ, для одновременного предотвращения образования минеральных отложений и процесса коррозии.

1.2. Ингибиторы коррозии на основе органофосфонатов

Процессы образования минеральных отложений и коррозии протекают в различных системах параллельно друг другу. С технологической точки зрения было бы удобно применять реагенты, которые бы одновременно ингибировали оба процесса. Многие ОФ проявляют свойства ингибиторов коррозии, однако чаще всего ОФ являются высокоэффективными по отношению к отложениям и слабоэффективными к коррозии и наоборот, сильные ингибиторы коррозии являются слабыми ингибиторами солеотложений. При этом, использование комплексонов (помимо ОФ, содержат их комплексоны), позволяет одновременно ингибировать солеотложения и коррозию металла.

Известно большое количество ингибиторов коррозии различного химического состава и строения, в том числе, неорганических и органических фосфатов, фосфонокрбосилатов, олиго- и полимерных материалов и т.д. [48, 50-55, 57- 59, 148-150, 152, 154, 155, 158]. Выбор ингибитора зависит от различных факторов: среда раствора, рН, температура, химическая природа ингибитора и защищаемого металла [4, 39, 63, 166, 168], при этом концентрации, необходимые для подавления коррозионного износа варьируются от 15 до 100 мг/л.

Многие нефтегазовые месторождения содержат огромное количество кислых газов, что приводит к большим расходам на ремонт трубопроводов и оборудования для обработки нефтяных скважин [85, 134, 140, 142, 143, 183]. Поэтому хорошо зарекомендовали себя, в качестве ингибиторов коррозии, производные имидазолина, так как они нетоксичны и характеризуются высокой эффективностью ингибирования коррозии в кислых агрессивных средах [91, 141, 189, 198, 199]. Этот класс органических соединений содержит в своей структуре гетероатомы (*N*, *O*, *S* и *P*), полярные функциональные группы или ненасыщенную связь [121, 144, 177]. Взаимодействия с металлической поверхностью за счет электростатического притяжения (физическая адсорбция) или путем переноса электронов и образования ковалентной связи (химическая адсорбция), предположительно приводит к образованию защитного слоя на поверхности металла от присутствующих коррозионных агентов [104, 107, 125, 196, 198]. В то же время, производные имидазолина не ингибируют образование солеотложений, что с точки зрения экономики, нецелесообразно.

Для одновременного предотвращения образования минеральных отложений и процесса коррозии в [116] синтезирован ($\{2-[2-(7\text{-изопропил-1,4-диметил-9,10-октагидрофенантрен-1-ил})-4,5\text{-дигидро-1-ил}]этиламино\}$ -метил)-фосфонимидазол, путем введения фосфонатной ($-PO_3H_2$) группы в производные имидазолина. В ходе работы установлено, что введение группы

PO_3H_2 не только улучшало адсорбционную способность на поверхности металла за счет координации с ионами железа, но и ингибировало вмешательство водородной связи, образованной группой $-NH_2$ и молекулами воды, при адсорбции. Полученный реагент не только ингибирует межкристаллитную коррозию и питтинговую коррозию, но также уменьшает однородную коррозию и образование солеотложений. Термодинамические исследования показали, что адсорбция реагента подчиняется изотерме адсорбции Ленгмюра и характеризуется большой константой равновесия, что указывает на более сильную сорбционную способность. Рентгеновская фотоэлектронная и ультрафиолетовая спектроскопия подтвердили наличие координации между реагентом и Fe^{3+} . Однако, высокая себестоимость получения продукта ограничивает возможности его применения.

Наибольшее практическое значение имеют работы, выполненные Ю.И. Кузнецовым с сотрудниками, по возможности использования в качестве ингибиторов коррозии и солеотложений ОФ и композиций, их содержащие [32, 35, 36].

Сведения о противокоррозионных свойствах фосфорсодержащих комплексонов и комплексонатов, появились в литературе с 1970-х годов [19, 32, 172]. Необходимыми предпосылками для этого являлось то обстоятельство, что неорганические фосфаты и полифосфаты использовались для ингибирования коррозии, в частности, с солями цинка. В свою очередь, химическая нестойкость подобных составов в сочетании с высокой токсичностью, ограничивали возможности применения.

Для ОФ характерной особенностью является образование устойчивых растворимых в воде комплексных соединений с ионами металлов, в том числе, и цинком.

На протяжении полувека научные группы проводят углубленные исследования, посвященные цинковым комплексам ОФ [10, 11, 23, 32, 38, 74, 76, 80, 89, 90, 106, 164]. Эти исследования направлены на разработку новых ингибиторов, способных предотвращать солеотложения и коррозию. С

практической точки зрения, большее значение имеет защита от коррозии с помощью комплексонов, чем сами комплексоны [122].

Sekine, Y. Hirakawa в своем исследовании [179] обнаружили, что низкие концентрации ОЭДФ эффективно ингибируют коррозию металла, образуя защитный слой на его поверхности. Однако с увеличением концентрации ОЭДФ до определенного порогового значения наблюдается депассивация поверхности и усиление коррозии. Данные ИК-спектроскопии подтвердили, что при низких концентрациях ОЭДФ формирует адсорбционный слой на поверхности металла, в то время как при высоких концентрациях происходит растворение металла и оксидного слоя на его поверхности, вероятно, из-за образования растворимых комплексов с ионами металла.

С другой стороны, защитная способность ОФ и композиций их содержащих, по отношению к коррозии, заключается в образовании на поверхности металла тонких слоев труднорастворимых соединений $Fe-NiF$, $Ca-NiF$ и т.д. [33, 38, 40, 75].

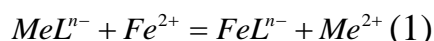
Авторы в [131] провели исследования, направленные на выявление защитного эффекта от взаимодействия НТФ с поверхностью низкоуглеродистой стали в 1 М растворе соляной кислоты при температуре 30 °С в течение 24 часов. В результате проведенных экспериментов было достоверно подтверждено наличие защитной пленки на поверхности стали. Это было продемонстрировано как измерением потери массы пластины, так и анализом состава рабочего раствора после окончания эксперимента с использованием метода масс-спектрометрии [130]. Эффективность ингибирования достигает 96% при использовании концентрации реагента в 150 мг/л. В то же время, наблюдается снижение концентрации фосфора с 465 до 390 мг/л и значительное сокращение содержания железа в растворе с 148 до 40 мг/л. Последнее обстоятельство свидетельствует об адсорбции железного комплекса НТФ на поверхности металла.

Представления о пассивации металлов в нейтральных средах [34] позволяют предположить, что комплексоны ОФ (ОЭДФ, НТФ) обладают

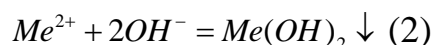
слабыми ингибирующими свойствами в мягкой воде, что подтверждается экспериментальными данными в [37].

В [36] представлена концепция ингибирования коррозии металлов комплексообразованием, которая основана на использовании лигандов с различными гидрофобно-гидрофильными свойствами. Проведенное исследование показало, что способность ОФ образовывать нерастворимые соединения на поверхности металла играет ключевую роль в ингибировании коррозии и образования отложений. Развитие концепции, предложенной в [22], заключается в изучении процессов адсорбции ОФ на поверхности металла. Ключевым элементом этой концепции является образование комплексов ОФ с ионами металлов, которая широко признана в научном сообществе и служит основой для разработки новых ингибиторов коррозии, что подтверждается многочисленными исследованиями.

Механизм действия комплексонов ОФ, предложенный в [35], в результате анодной реакции предполагает взаимодействие ионов двухвалентного железа, образующихся вследствие растворения и их взаимодействия с ионами металла, входящего в состав комплексного иона ОФ. Реакция электрофильного замещения на первой стадии приводит к замене иона металла-комплексообразователя на катион железа (II), вследствие образования более прочного комплекса:



с последующим связыванием «вытащенного» катиона металла в гидроксид:



образующийся гидроксид, очевидно, является основой полученной защитной пленки.

Б.Н. Дриккером и др. [11] проведены исследования композиций на основе ГМДФ с комплексоном цинка, при различных мольных соотношениях ОФ:Zn 4:1 ÷ 1:1. Поскольку синтезированные композиции содержат цинковый комплекс ГМДФ и свободный ОФ, установлено, что его можно использовать и в качестве ингибиторов солеотложений. Эффективность

полученных композиций проверяли на примере кристаллизации сульфата кальция. Авторы отмечают, что помимо рабочей концентрации, экономическая эффективность использования ГМДФ и композиций, содержащих его, в первую очередь зависит от цены реагента. Использование цинкового комплекса ГМДФ позволяет значительно повысить эффективность исходного ингибитора коррозии *ИОМС-Zn*, при этом стоимость модифицированного ингибитора увеличивается не более чем на 30%.

Хотя реагенты, основанные на ГМДФ, доказали свою эффективность в качестве ингибиторов коррозии, производство ГМДФ требует использования дорогостоящего компонента – гексаметилендиамина. Поэтому, в [67] исследовалась возможность получения реагента, содержащего 20-40% ГМДФ от общей массы. В ходе проведенных исследований была показана высокая эффективность ингибирования данной композиции. Реагенты содержащие *ГМДФ:Zn20%* – *ИОМС-2* прошли успешные промышленные испытания и были внедрены на ОАО «Северский трубный завод» и ОАО «Ижсталь».

H.S. Awad [89] проанализировал поверхность стали, ингибированную ОЭДФ в присутствии ионов цинка сделал вывод, что в зависимости от молярного соотношения, в смеси *ОЭДФ-Zn*, обеспечивают различную степень ингибирования мягкой стали в нейтральном растворе хлорида натрия. Также H.S. Awad в [90], исследовал возможность использования композиции *ОЭДФ-Zn* при различных молярных соотношениях (*ОФ:Me*), в растворе хлорида натрия (0,003 М). Эффективность смесей *ОЭДФ-Zn* усиливала ингибирование коррозии за счет увеличения содержания цинка в смеси, но механизм был эффективен только до молярного соотношения *ОФ:Zn = 1,8:1*, ниже и выше которого эффект ингибирования снижался. Автором отмечено, что именно такое молярное соотношение может быть обусловлено

следующими факторами: 1) наличие свободного фосфоната; 2) недостаточная концентрация ZnH_2L^- ; 3) высокое соотношение хлорид ион к комплексонату.

Синергизм между цинковым комплексом ОЭДФ был изучен I. Felhosi и др. [106], а наибольшая эффективность ингибирования была получена для молярного соотношения $Zn:OЭДФ = 3:1$, для $3 \cdot 10^{-4}$ М ОЭДФ. Влияние нового класса ингибиторов коррозии, а именно пиперидин-1-ил-фосфоновой кислоты (ПИВК) и 4-фосфоно-пиперазин-1-илофосфоновой кислоты (ФПИВК) на железо в растворе $NaCl$, было изучено Н. Amar и др. [80]. Они пришли к выводу, что ПИВК оказывает сильное ингибирующее действие на хлоридную точечную коррозию.

Возможность использования ингибиторов атмосферной коррозии, в частности цинковых комплексов ОЭДФ и НТФ изучены в [38, 74, 75, 23, 76].

В работе [75] авторы использовали медный (II) комплекс ОЭДФ в качестве модификатора поверхности. При экспозиции стальных образцов в камере Г-4 время до появления первого коррозионного поражения достигает 50 суток.

Авторы в [74], осуществляли обработку цилиндрических стальных электродов (Ст. 3) цинковым комплексом ОЭДФ (НТФ), при температуре 60 °С, после чего, для усиления пассивирующего действия ингибиторов коррозии, погружали в раствор композиции олеилсаркозината натрия (АКН) и 1,2,3-бензотриазола (БТА), их выбор, подробно описан в [38, 75]. Коррозионные исследования проводили в условиях периодической конденсации влаги. Установлено, что цинковые комплексы НТФ, ОЭДФ могут быть применимы для предварительной обработки поверхности стали, однако защитное действие при обработке $НТФ-Zn$ превосходит $ОЭДФ-Zn$. Совместное использование $НТФ-Zn$, АКН и БТА позволяет достичь эффект последствия около 36 суток.

В некоторых исследованиях по улучшению гидрофобности поверхностей, связанных с цинковым комплексонатом ОЭДФ, предложено

применение следующих добавок: *Na* – карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) [167]; бензотриазол-1,2,3, эфир акриловой кислоты, полифосфаты [152]; додецилсульфат натрия [166]; фосфорные кислоты этаноламинов [194]; аскорбиновая кислота [186]; ДЭДТК [112]; алкиларилсульфонат и лигносульфонат натрия и мочевины [49]; неорганические фосфаты [157].

Хотя составы *ОФ:Zn* эффективны в борьбе с коррозией низкоуглеродистой стали, они требуют более высоких концентраций ионов цинка. Но, согласно экологическим нормам, использование и утилизация более высоких концентраций ионов токсичных металлов, таких как ионы цинка, нежелательны. Предельно допустимая концентрация ионов цинка в водоемах, предназначенных для культурно-бытовых нужд, составляет 1 мг/л, а в водоемах, используемых в рыбохозяйственных целях - 0,01 мг/л. Принимая во внимание эти правила, S.Srinivasa Rao и др. [182] проводили исследования для минимизации концентрации ионов цинка в системах, для которых могут быть использованы ингибиторы коррозии. Авторы предлагают к системе, содержащей фосфоновую кислоту (ОЭДФ или НТФ) и ионы цинка добавлять третий нетоксичный компонент лактобионовую кислоту (ЛК). При добавлении ЛК, композиционные составы требуют ионов цинка в более низких концентрациях [86, 175, 176, 181]. Авторы предполагают, что ЛК успешно снижает концентрацию остальных компонентов систем ингибиторов, делая полученные рецептуры более экологичными. Оба состава способны сохранять свои защитные свойства в диапазоне *pH* 5,0–8,0.

В качестве синергетических добавок к цинковому комплексу НТФ используют ЭДФ [156], фталевый ангидрид [185].

В [111] исследована возможность получения двух новых аминокислот: аминокислоты меди (II) и кадмия (II). На основании измерений потери массы скорость коррозии для холостого образца составила 564 мкм/год, тогда как для образца, содержащего 1 мМ H_4L составлял 300 мкм/год, что означает эффективность ингибирования коррозии 46,8%. Комбинация Cd^{2+} и H_4L в

соотношении 1:1 М обеспечивает превосходную защиту от коррозии для углеродистой стали. На основании измерения потери массы скорость коррозии для $Cd^{2+} - H_4L$ она составила 5 мкм/год, что означает эффективность ингибирования 99,1%. На основании измерения потери массы скорость коррозии для медного комплексоната составила 631 мкм/год. Следовательно, $Cu - H_4L$ существенно усиливает растворение чистого металла. По мнению авторов, пленка фосфоната металла была неоднородной и микроскопически пористой, что могло привести к локализации коррозии металла.

М.Prabakaran и др. [164], в качестве ингибитора коррозии исследовали цинковый комплекс иминодиметилфосфоновой кислоты (Zn -ИДМФ) на низкоуглеродистой стали в водной среде с низким содержанием хлоридов. Авторами доказано, с помощью параметров импеданса (сопротивление переноса заряда и элемент постоянной фазы) можно судить об адсорбции комплексоната на поверхности металла. Также авторы отмечают, что атомы азота и кислорода в молекуле ингибитора являются основными активными центрами, которые приводят к адсорбции. Однако данный комплексонат имеет существенный недостаток, в частности, pH раствора должен быть строго нейтральным, в противном случае эффективность ингибирования будет существенно снижаться.

Изучение композиции на основе НТФ с цинком и никотиновой кислотой (НК) проведено группой ученых в [123]. По результатам исследования можно сделать вывод, что НК - синергетический реагент, который демонстрирует высокую эффективность. Использование данного реагента приводит к ингибированию коррозии низкоуглеродистой стали на уровне более 80% уже через 1 час после ее погружения в раствор, а через 24 часа данная эффективность увеличивается до 95%.

Liu F. и др. [136] получили композицию многоцелевого назначения, в частности, к НТФ добавляли бензилдиметилтетрадециламмоний хлорид в качестве биоцида, натриевую соль полиаспаргиновой кислоты в качестве

ингибитора солейотложений и соль цинка для ингибирования коррозии металла. Синтезированный реагент, является эффективным ингибитором коррозии, солейотложений, а также обладает бактерицидным действием в диапазонах pH и температуры 6,5–9 и 30–70°C, соответственно.

М.А.Реш-Canul и др. [160] исследовались смеси цинковых комплексов фосфометилглицина (ФМГ), при мольном соотношении $OF:Zn=1:1$, в растворах хлоридов. Из поляризационных кривых было показано, что ФМГ-Zn тормозила как анодные, так и катодные реакции процесса коррозии. Эффективность ингибирования, оцененная по измерениям электрохимического импеданса, увеличилась с 85 до 95% при увеличении концентрации ингибитора с 10 до 100 мг/л. Анализ состава с помощью РФЭС показал, что пленки состоят в основном из гидроксидов железа $Fe(OH)_3$ и $FeOOH$, с небольшими количествами комплекса ФМГ-Fe, ZnO и продуктов коррозии.

Очевидно, процесс формирования защитных покрытий на металлической поверхности является ключевым фактором, предотвращающим коррозионное разрушение. Такой процесс связан не только с адсорбцией, но и с поверхностными реакциями электрофильного замещения катионов-комплексобразователей, осаждением труднорастворимых гидроксидов и образованием гетеро- и полинуклеарных комплексов.

1.3. Защитные покрытия на основе органофосфонатов

Paszternak A. и др. [147] исследовали формирование фосфонатного покрытия на электрохимически пассивированной поверхности железа, с использованием методов вольтамперометрии, конверсионной электронной мессбауэровской спектроскопии и атомно-силовой микроскопии. Методами вольтамперометрии было установлено, что предварительная обработка поверхности железа 1-октилфосфоновой кислотой увеличивает устойчивость фосфонатного покрытия и повышает коррозионную стойкость железа.

Сопротивление переносу заряда, определенное с помощью электрохимической импедансной спектроскопии, показало, что фосфонатная пленка успешно сформировалась на пассивированной поверхности железа, проявляя свойства защиты от коррозии. О высоком блокирующем эффекте растворения металла фосфонатным слоем свидетельствуют большие значения сопротивления переносу заряда, составляющего 1–20 МΩ см². Составы поверхности, определенные показали, что относительное присутствие оксида/гидроксида железа уменьшается во время фосфонирования. Оксид/гидроксид железа частично трансформируется во время образования фосфонатного слоя. Это преобразование поверхности подтверждается изменением морфологической однородности. В работе [146] авторы обнаружили, что в изучаемых экспериментальных условиях алкилфосфоновые кислоты образуют на поверхности металла защитное покрытие, близкое к монослою.

С учетом этого, авторы в [56] предлагают обрабатывать поверхность стальных изделий водным раствором декагидрат бис (нитрило-трис-метилефосфонато-аква-плюмбата(II)) тетранатрия. Обработанные в растворе указанного реагента стальные изделия высушивают на воздухе и подвергают термической обработке при температуре 250- 350°С. По нашему мнению, данный способ защиты поверхности, практически, невозможен, вследствие сложности технологического процесса и его дороговизны.

Защитное покрытие с использованием фосфоновых кислот рассмотрено в работе [138]. Для создания органических слоев на поверхности углеродистой и нержавеющей сталей использовали четыре раствора: стеариновую кислоту (СК), октадецилфосфоновую кислоту (ОДФА) и миристиновую кислоту (МК). В качестве электролита использовали 0,1М раствора H_2SO_4 . В ходе работы было обнаружено, что смачиваемость зависит от концентрации органической кислоты, длины цепи и времени погружения. Для МК большой краевой угол, а, следовательно, меньшая смачиваемость достигается при более высокой концентрации кислоты. При всех временах погружения и как для

углеродистой, так и для нержавеющей стали более высокие значения краевого угла были достигнуты при использовании ОДФА. Спектры ослабленного полного отражения доказали, что органические молекулы прикреплены к поверхностям, что указывает на более высокую гомогенность слоев ОДФА. Для МК более высокая концентрация улучшала качество слоя. Спектры также подтверждают наличие связи $C-H$ для всех кислот, $C-O$ для СК и МК и $P-O$ для ОДФА.

Авторы в [72] изучали адсорбцию и термохимическое поведение гетеролептического комплекса молибдена(III) с НТФ, гидроксиламином и оксидом азота (II). В работе доказано, что адсорбция комплекса на поверхности стали сопровождается частичным окислением молибдена с дальнейшим восстанавливается до двухвалентного состояния, а в адсорбированном слое – до металлического. Это позволяет использовать описанный комплекс как прекурсор для поверхностного легирования стальных изделий.

Состав образующееся на поверхности металла пленки исследовали Н.Амар и др. [81] при ингибировании цинковым комплексом пиперидин-1-ил-фосфоновой кислоты (ППФК) в 3% растворе хлорида натрия. Потенциодинамические поляризационные кривые показывают, что $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л ППФК имеет эффективность ингибирования только 76,7%, тогда как смесь, содержащая $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л ППФК – 20% Zn^{2+} – 90,2%. Это подтверждает наличие синергетического эффекта между Zn^{2+} и ППФК. Инфракрасный спектр с преобразованием Фурье пленки, сформированной на железе, указывает на образование фосфонатов цинка. Анализ поверхностной пленки показал, что в отсутствие Zn^{2+} защитная пленка состоит из комплексов $Fe^{2+} - ППФК$, образующихся на анодных участках поверхности металла, тогда как в присутствии Zn^{2+} защитная пленка состоит из $Fe^{2+} - ППФК - ППФК$ и $Zn(OH)_2$. Также в работе отмечено, что анализ ЭДС выявил присутствие Zn , P

и *O* на поверхности железа, что указывает на включение ПВК и цинка в образовавшийся поверхностный слой.

Синергетический эффект ингибирования коррозии низкоуглеродистой стали наблюдался и в работе [115]. В качестве ингибитора коррозии авторы использовали цинковый комплекс 2-карбоксиэтилфосфоновой кислотой (КЭФ) в растворе хлорида натрия. Было обнаружено, что поверхностная пленка содержит $Zn(OH)_2$ вместе с фосфонатным комплексом железа.

H.S. Awad [89] проводил исследования поверхности стали, ингибированной различными смесями цинка и ОЭДФ, с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Отмечено, что, в значительной степени, эффективность ингибирования коррозии зависит от состава раствора, в частности от мольного соотношения $Zn-OЭДФ$. РФЭС-анализ показал, что слой, образующийся на поверхности мягкой стали в присутствии цинка и ОЭДФ, в основном состоит из следующих элементов: *Zn*, *P*, *O* и *C*. Железо также обнаруживается в металлическом состоянии и в виде различных оксидов/гидроксидов. Это свидетельствует о включении молекул цинка и ОЭДФ в слой, содержащий смешанные оксиды/гидроксиды, образовавшийся на поверхности мягкой стали. Интенсивность пика металлического железа, а также количество *Fe* постепенно уменьшаются с молярным соотношением $Zn-OЭДФ$, указывая на рост «толстой» поверхностной пленки, что было выявлено с помощью СЭМ. При низком молярном отношении $Zn-OЭДФ$ соотношение $Zn:P$ в поверхностном слое составляет 1:1, что свидетельствует об адсорбции комплекса цинка с ОЭДФ: $Zn = 2:1$.

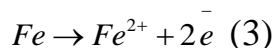
Имеется новаторский метод нанесения фосфатных покрытий на металлические поверхности [60]. Процесс осуществляется путем обработки поверхности металла с помощью кислого водного фосфатирующего раствора, содержащего определенное количество ионов цинка (от 26 до 60 г/л), ионов марганца (от 5 до 40 г/л) и фосфат-ионов (от

50 до 300 г/л, рассчитанных на P_2O_5), а также пероксида от 25 до 120 г/л. После обработки поверхность высушивается, что приводит к формированию фосфатного покрытия с массой, колеблющейся от 0,2 до 5 г/м².

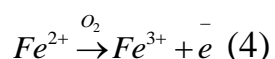
Несмотря на свою эффективность, данный метод имеет ряд ограничений, связанных с высоким расходом реагентов из-за необходимости применения высокой концентрации фосфатирующего раствора, а также с присутствием в растворе токсичных веществ, в частности марганца. Дополнительным недостатком является использование в составе раствора и получаемого покрытия полимерного компонента, который обладает низкой термостойкостью, что ограничивает его применение в условиях высоких температур. Эти факторы стимулируют поиск более эффективных и экологически чистых методов обработки поверхности металла. Из-за этих недостатков необходимо отметить, что проведение процесса нанесения фосфатного покрытия на стальные изделия невозможно одновременно с их эксплуатацией.

В свою очередь, группа ученых [188] исследовала в качестве получения защитного слоя на поверхности металла ингибитор *N*, *N* - ди(фосфометил)глицина (ДФГ) с двухвалентными катионами (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} и Zn^{2+}). В ходе работы установлено, что все исследуемые катионы синергически улучшали активность ДФГ, хотя механизм ингибирования отличался. Ионы бария, стронция и кальция в смесях препятствуют анодному растворению железа, а ионы цинка влияют как на анодный, так и на катодный процессы. Состав поверхностного слоя анализировали методом РФЭС. Молярное соотношение $Ba^{2+} / Sr^{2+} / Ca^{2+} / ДФГ$ 2:1 в растворе приводило к получению поверхностного слоя с составом около 1,3:1 катион/ДФГ. В случае смеси $Zn^{2+} / ДФГ$ поверхностный слой состоял из смеси малорастворимого $Zn^{2+} / ДФГ$ (~3:1) и гидроксида цинка.

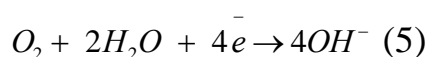
Авторами в [163] изучена эффективность пропилфосфоновой кислоты (ПФК) в качестве ингибитора коррозии в сочетании с цинком и предложен вероятный механизм ее ингибирования: углеродистая сталь подвергается первоначальной коррозии с образованием ионов Fe^{2+} на анодных участках.



Fe^{2+} далее подвергается окислению в присутствии кислорода, имеющегося в водном растворе.

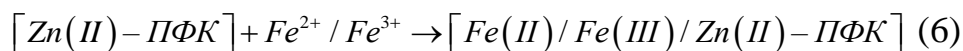


Соответствующая реакция восстановления на катодных участках в нейтральной и щелочной средах:

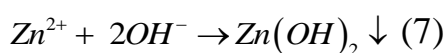


Ионы Fe^{3+} , образующиеся в анодных областях, и ионы OH^- , образующиеся в катодной области, объединяются с образованием $Fe(OH)_3$. Помимо $Fe(OH)_3$, до образования защитного покрытия на поверхности образуются другие оксиды и гидроксиды, такие как $FeOOH$, $\gamma-Fe_2O_3$ и др.

При добавлении к водному раствору ПФК и ионов Zn^{2+} , ПФК реагирует с Zn^{2+} с образованием комплекса $[Zn(II)-ПФК]$. Этот комплекс диффундирует к поверхности металла и реагирует с ионами Fe^{2+}/Fe^{3+} , доступными на анодных позициях, с образованием комплекса $[Fe(II)/Fe(III)/Zn(II)-ПФК]$, который покрывает анодные позиции и контролирует соответствующую реакцию на анодных участках.



Свободные ионы Zn^{2+} , присутствующие в объеме раствора, диффундируют к поверхности металла и реагируют с ионами OH^- , образовавшимися на катодных позициях, с образованием осадка $Zn(OH)_2$. Этот осадок осаждается на катодных позициях и контролирует катодную реакцию.



Таким образом, ПФК и ионы Zn^{2+} играют очень важную роль в синергетическом эффекте в борьбе с коррозией, образуя на ее поверхности защитное покрытие. Авторы отмечают, что схожие механизмы о комплексообразовании отражены в литературе [87, 171, 178].

Подобный механизм действия комплексонатов ОФ предложен Кузнецовым Ю.И. в [35].

Выводы к Главе 1.

Проблемы образования минеральных отложений и коррозии конструкционных сталей перед промышленностью во всем мире стоят остро и требует незамедлительных решений. Большое количество публикаций посвящено использованию цинковых комплексонатов ОФ в различных вариациях с синергетическими добавками. ОФ являются наиболее предпочтительными реагентами в ингибировании солеотложений. Для ингибирования коррозии используют комплексонаты ОФ, преимущественно, с цинком. Эффективность их действия, по-видимому, заключается в образовании защитной пленки на поверхности металла, состоящей из комплексонатов и соответствующих оксидов и гидроксидов. Однако, в этом случае рабочая концентрация, по сравнению с ингибированием солеотложений, возрастает на порядок и составляет 10-100 мг/л. Это обстоятельство делает невозможным использования композиционных составов в системах отопления и ГВС, в которых может быть использована вода, соответствующая критериям питьевого качества. Тем не менее, учитывая возможность образования на поверхности металла защитных слоев, уменьшающих коррозию, представляется перспективным направлением в водоподготовке промышленных предприятий и теплоэнергетике.

Особое внимание следует обратить на возможность разработки многоцелевых ингибиторов на основе ОФ, а также безопасных композиций, которые эффективно защищают от коррозии и солеотложений даже при

низких концентрациях. Это позволит применять их в условиях повышенных требований к качеству водных систем

Анализ литературных данных позволяет сформулировать следующее направление исследований:

- рассмотреть и предложить для ингибирования солеотложений и коррозии конструкционных сталей новые реагенты и их комплексонаты;
- исследовать возможность использования щелочноземельных металлов, в частности магния в составе комплексонатов ОФ для предотвращения минеральных отложений и коррозию конструкционной стали;
- разработать критерии оценки эффективности различных реагентов и составов, позволяющих сопоставить их между собой и осуществить выбор для конкретных условий эксперимента;
- с помощью современных методов исследований определить состав образующихся защитных пленок на поверхности металла, ингибирующих коррозию;
- разработать технологию нанесения защитных покрытий, механизм их образования и изучить их физико-химические свойства.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

Коррозионные исследования проводили на цилиндрических электродах низкоуглеродистой стали марки Ст. 3, диаметром 6 мм и высотой 40 мм.

В качестве фоновых растворов использовали воду различной минерализации, характерной для различных отраслей промышленности:

- низкая минерализация, мг/л: $CaCl_2$ – 5; $NaCl$ – 115; $NaHCO_3$ – 40; Na_2SO_4 – 80 (ионная сила $\mu = 0,00427$ моль/л; коэффициент активности $f = 0,74$).

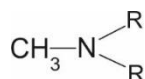
Характерна для внутренних контуров охлаждения металлургических предприятий.

- средняя минерализация, мг/л: $CaCl_2$ – 247,5; $MgSO_4$ – 150; $NaHCO_3$ – 378 (ионная сила $\mu=0,01619$ моль/л; коэффициент активности $f = 0,596$).

Характерна для внешних контуров охлаждения металлургических предприятий.

- высокая минерализация, мг/л: $CaCl_2$ – 1460; $MgSO_4$ – 2130; $NaCl$ – 2030; $NaHCO_3$ - 1200 (ионная сила $\mu=0,19889$ моль/л; коэффициент активности $f = 0,242$). Технологические системы в нефтяной, химической промышленности.

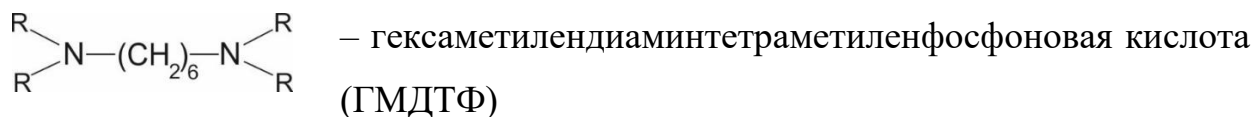
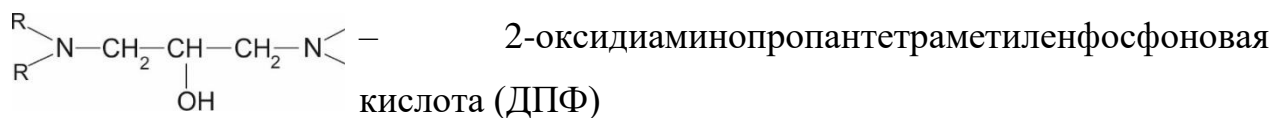
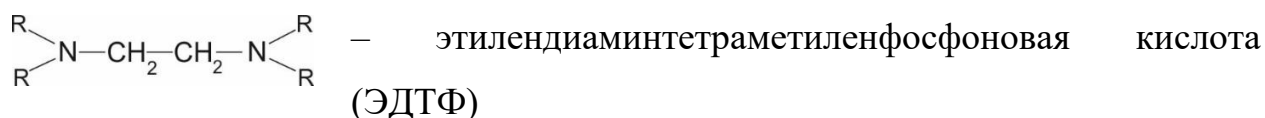
В качестве объектов исследований использовали ОФ, отличающиеся количеством функциональных групп в молекуле реагента и длиной углеводородного радикала, соединяющего аминотриэтиленфосфоновые группы:



– метилиминодиметиленфосфоновая кислота (МИДФ)



– нитрилотриметиленфосфоновая кислота (НТФ)



где R – $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$, а также их композиционные составы, содержащие цинковые и магниевые комплексонаты при мольном соотношении $\text{ОФ}:\text{Ме} = 2,5:1 - 4:1$.

Приготовление комплексонатов ОФ осуществляли в соотношении $\text{ОФ}:\text{Ме} - 2...4:1$. В качестве комплексообразующих агентов использовали соответствующий оксид металла. Пример расчета: (М.М. $\text{MgO} = 40$ г/моль, М.М. НТФ ($\text{C}_3\text{H}_{12}\text{NO}_9\text{P}_3$) = 299 г/моль), составляем пропорцию для нахождения массы ионов магния, необходимого для получения мольного соотношения 2,5:1, с концентрацией по НТФ 2,5%:

$$\frac{M_{\text{НТФ}} \cdot C}{m_{\text{НТФ}}} = \frac{M_{\text{Mg}}}{m_{\text{Mg}}},$$

где $M_{\text{НТФ}}$ – молекулярная масса НТФ, г/моль; C – концентрация по НТФ, %; $m_{\text{НТФ}}$ – масса НТФ, г; m_{Mg} – масса магния, г.

$$\frac{299 \cdot 2,5}{2,5} = \frac{24}{m_{\text{Mg}}},$$

$m_{\text{Mg}} = 0,080$ г., если Mg^{2+} в виде MgO (40 г/моль), то нужно взять на 2,5 г соли:

$$\frac{0,080 \cdot 40}{24} = 0,1524 \text{ г.}$$

Методика приготовления: навеску НТФ 2,5 г. растворяли

при перемешивании в 50-70 мл дистиллированной воды. После чего добавляли 0,1524 г. MgO , при перемешивании и доводили раствор в мерной колбе на 100 мл до метки.

2.2 Метод коррозионных испытаний

С целью исследования коррозионной активности растворов, использовали метод измерения поляризационного сопротивления прибором «Эксперт-004» (рис. 2.1) [2]. Перед проведением измерений была осуществлена механическая полировка поверхности образцов с использованием наждачной бумаги различной зернистости, а также удаление жирового слоя этанолом. Показания коррозиметра были фиксированы каждые полчаса во время эксперимента, в течение от 3 до 5 часов. В течение всего эксперимента раствор активно перемешивался на магнитной мешалке до того момента, пока скорость коррозии не достигла постоянного значения. ($V = 1,2$ м/с).



Рисунок 2.1 – Внешний вид прибора «Эксперт-004»

Эффективность рассчитывали по формуле, %:

$$Z = \frac{P - P_{инг}}{P} \cdot 100$$

где P и $P_{инг}$ – величина скорости коррозии в растворе без и с ингибитором соответственно, мкм/год.

2.3 Метод комплексной оценки ингибирования коррозии и солеотложений

Для одновременного измерения интенсивности коррозии и процесса образования отложений была разработана лабораторная установка, схема которой представлена на рисунке 2.2.

Установка состоит из перистальтического насоса, теплообменника, реактора с исследуемой водой, в котором выполнялись измерения степени коррозионного повреждения образца стали, и термостата.

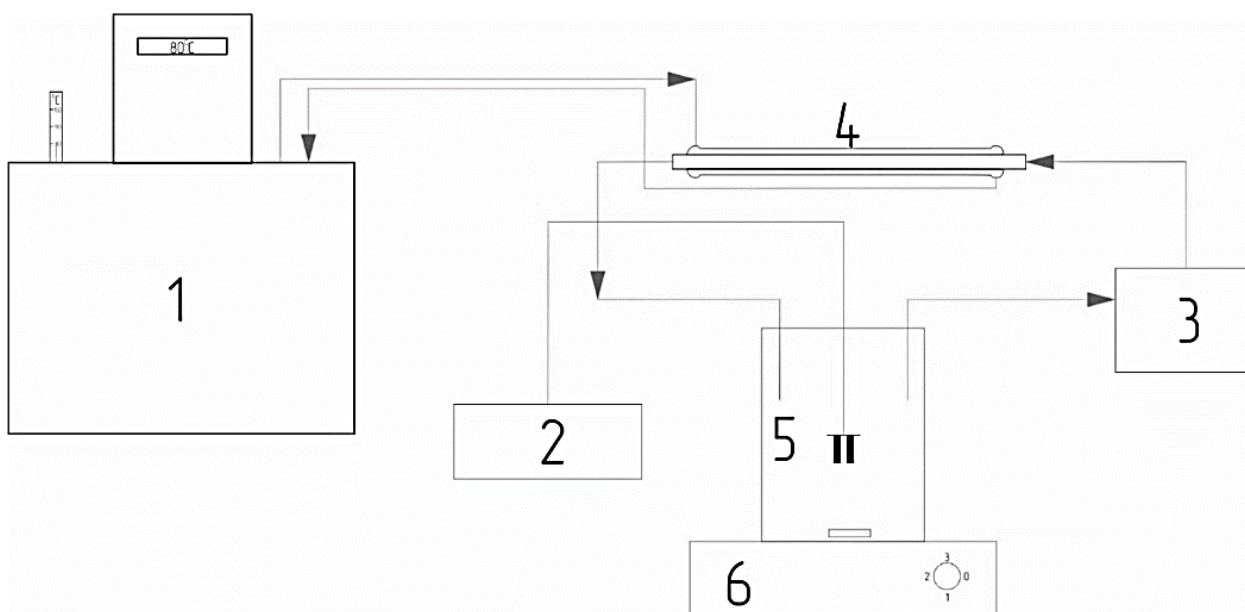


Рисунок 2.2 – Схема лабораторной установки: 1 – термостат, 2 – коррозиметр, 3 – перистальтический насос, 4 – теплообменник, 5 – емкость с исследуемой водой, 6 – магнитная мешалка

Эксперимент длился от 3 до 5 часов, температура варьировалась от 60 до 90 °С. Количество отложений было определено путем растворения на внутренней поверхности теплообменника отложений, образовавшихся в результате эксперимента, с использованием 0,1н раствора соляной кислоты, и подсчета количества образовавшегося карбоната кальция с применением стандартного комплексометрического метода. Коррозия была измерена на протяжении всего эксперимента. Реагенты использовали в виде 0,1% растворов.

2.4. Метод изучения кристаллизации сульфата кальция

Одним из следствий кристаллизации из пересыщенных растворов является образование минеральных отложений. Кристаллизация происходит в две основные стадии: зародышеобразование и рост кристаллов. Обе стадии тесно связаны и происходят одновременно. Однако, зародышеобразование играет главную роль в процессе кристаллизации и подвержено влиянию различных реагентов [15].

Значение радиуса зародыша критического размера r можно рассчитать, определив величину удельной поверхностной энергии σ на границе раздела фаз по уравнению Оствальда - Фрейндлиха:

$$r = \frac{2\sigma \cdot M}{R \cdot T \cdot \rho \cdot \ln S}$$

где σ – удельная работа по образованию зародыша критического размера (удельная поверхностная энергия), мДж/м², M – молекулярная масса кристаллизующейся соли, r – радиус критического размера, R – универсальная газовая постоянная Дж/моль·к, T – температура, К, ρ – плотность соли, г/мл, S – относительное пересыщение, равное отношению начальной концентрации к равновесной.

Нами использовано уравнение Гиббса – Фольмера для оценки скорости образования гомогенного зародышеобразования β :

$$\beta = A \exp\left[-\frac{16\pi \cdot \sigma^3 \cdot M^2}{3R^3 \cdot T^3 \cdot \rho^2 \ln^2 S}\right]$$

где A - предэкспоненциальный коэффициент, описывающий скорость перехода молекул между зародышами и раствором и включающий в себя влияние стерического фактора, согласно [28].

С помощью уравнения Гиббса-Фольмера можно вычислить удельную поверхностную энергию (работу) на границе между кристаллом и раствором, что позволяет определить радиус зародыша критического размера.

Уравнение формальной кинетики было использовано для описания скорости процесса зародышеобразования.

$$\beta = k \cdot \Delta C^n,$$

где $\Delta C = C_{\text{исх}} - C_p$, n – порядок реакции, k – константа скорости.

Расчет параметров процесса зародышеобразования становится возможным, если мы знаем зависимость скорости образования зародышей от уровня пересыщения. Взаимосвязь скорости зародышеобразования (β) и периода индукции ($t_{\text{инд}}$) может быть представлена в виде:

$$\beta = \frac{1}{t_{\text{инд}}}$$

Такая же зависимость получается при сравнении уравнения с моделью Христиансена-Нильсена:

$$t_{\text{инд}} C_o^n = K$$

После подстановки в уравнения и логарифмирования получим:

$$\ln t_{\text{инд}} = \ln A + \frac{16 \cdot \pi \cdot N_0 \cdot \sigma^3 \cdot M^2}{3R^3 \cdot T^3 \cdot \rho^2} \cdot \frac{1}{\ln^2 C_o / C_p}$$

$$-\ln t_{\text{инд}} = \ln k + n \ln C_1$$

Применение зависимости времени индукции от скорости зарождения кристаллов позволило рассчитать параметры процесса нуклеации сульфата кальция с использованием уравнений Гиббса-Фольмера, Оствальда-Фрейндлиха и Христиансена-Нильсена. С целью изучения влияния реагентов на процесс кристаллизации сульфата кальция были проведены эксперименты в динамических условиях. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 2.3. Эксперименты выполнялись при температуре 40 °С с использованием магнитной мешалки для обеспечения интенсивного перемешивания. Пересыщенные растворы сульфата кальция были приготовлены путем смешивания эквивалентных количеств сульфата натрия и хлорида кальция. Концентрация кальция контролировалась по стандартной методике с помощью метода комплексонометрии.

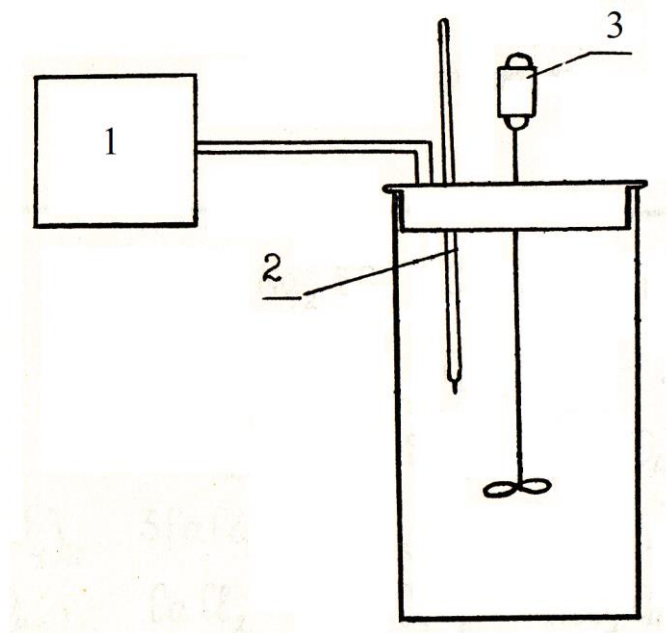


Рисунок 2.3 – Схема лабораторной установки для изучения кристаллизации: 1 - термостат; 2 - термометр; 3 – электродвигатель с мешалкой

Оценка скорости роста кристаллов сульфата кальция была выполнена с использованием уравнения реакции второго порядка [15]:

$$\frac{1}{C - C_p} = K_4 \cdot (t - t_{инд}) + \frac{1}{C_0 - C_p},$$

где K_4 – константа скорости роста, c^{-1} ; $t_{инд}$ – период индукции кристаллизации, с; C_0 и C_p – исходная и равновесная концентрации, соответственно, г/л.

2.5. Эллипсометрия

Эллипсометрия – это метод исследования поверхностей и границ раздела различных сред, основанный на изучении изменения состояния поляризации света при его взаимодействии с поверхностью. Для проведения эллипсометрических измерений используется специальная электрохимическая ячейка, которая позволяет наблюдать изменения состояния поверхности электрода непосредственно на месте.

Защитные покрытия наносили на образцы, изготовленные из стали марки Ст3. Образцы представляют собой либо цилиндры высотой 40 мм, диаметр 6 мм, либо «таблетки» диаметром 6 мм и высотой 5 мм. Перед экспериментами их зачищали шлифовальной шкуркой различной зернистости, обезжиривали этиловым спиртом и промывали. Исследования проводили при температуре 20°C и перемешивании ($Re_{\text{ш}} = 12500$) в воде, содержащей 250 мг/л. CaCl_2 и 0,1-1% $\text{Mg} - \text{HTФ}$ ($\text{Zn} - \text{HTФ}$). Время экспозиции составляло 2...24 ч.

Измерения толщин сформированных защитных пленок проводили на спектральном светодиодном эллипсометре SPEL-7LED. Величины углов после образования защитной пленки Δ и Ψ (Δ -разность фаз колебаний параллельной и перпендикулярной плоскости падения компонент электрического вектора световой волны; $\text{tg } \Psi$ - отношение амплитуд этих компонент) определяли при угле падения луча света на образец $\alpha = 65^{\circ}$. Источником света служил гелий-неоновый лазер с длиной волны измерения $\lambda = 0,6328 \text{ мкм}$. Абсолютная погрешность 1 нм. Толщина защитных покрытий составляла, в зависимости от экспериментальных условий, 30-400 нм.

2.6. Спектрометрия

Исследование состава образующейся пленки проводилось при помощи атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo. В данном приборе, источником возбуждения служит высокочастотная индуктивно-связанная плазма. Исследование проводится при атмосферном давлении с использованием инертного газа. Исследуемый образец должен быть переведен в раствор, который в виде аэрозоли распыляется в прибор.

Индуктивно-связанная плазма отличается высокой эффективностью, и теоретически может быть использована для химического анализа всех химических элементов. Осадок массой 5-6 мг растворяли в смеси

концентрированных растворах азотной (2 мл) и соляной (0,5 мл) кислот (объемное соотношение 4:1). Объем довели до 10 мл, дистиллированной водой.

2.7. Методика статистической обработки результатов

Обнаружение и исключение грубых промахов:

а) Упорядочение экспериментальных данных в возрастающем порядке:

$$x_1; x_2; x_3; x_4; x_5; x_6$$

б) проверка крайние результаты на промах (грубую погрешность):

$$Q = \frac{x_i - x_{i-1}}{x_{\max} - x_{\min}}.$$

Сопоставление полученные Q с табличными данными (табл. 2.1).

Таблица 2.1 – Значение $Q_{\text{табл}}$ в зависимости от общего числа выполненных определений n

Число измерений, n	3	4	5
$Q_{\text{табл}}$ (при $\alpha = 0,95$)	0,94	0,77	0,64

При $Q > Q_{\text{табл}}$ результат является грубой погрешностью.

Расчет среднего арифметического:

$$x_{cp} = \frac{\sum x_i}{n}$$

Определение среднего квадратичного отклонения S :

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{cp})^2}{n-1}}.$$

Определение $S_{x_{cp}}$ - стандартного отклонения среднего арифметического:

$$S_{x_{cp}} = \frac{S}{\sqrt{n}}.$$

Определение доверительного интервала ε_α :

$$\varepsilon_\alpha = S_{x_{cp}} \cdot t_{\alpha, f},$$

где $t_{\alpha, f}$ – критерий Стьюдента, зависящий от выбранной надежности α и числа параллельных определений n (табл. 2.2).

Таблица 2.2 – Значения критерия Стьюдента при $\alpha = 0,95$

f	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$t_{\alpha, f}$	4,303	3,182	2,776	2,571	2,447	2,356	2,306	2,262	2,280

Выводы к Главе 2.

1. Был выбран определенный комплект реагентов, относящихся к классу ОФ. Используя данные соединения, возможно разработать ингибиторы многоцелевого назначения, способные предотвращать образование солейотложений и коррозии.

2. Для оценки эффективности выбранных реагентов в качестве ингибиторов коррозии используется метод измерения поляризационного сопротивления с использованием прибора "Эксперт 004". Этот метод позволяет получить достоверные данные о степени защиты от коррозии, обеспечиваемой выбранными реагентами.

3. Для определения состава и толщины защитных покрытий выбраны методы эллипсометрии и спектроскопии.

ГЛАВА 3. ИНГИБИТОРЫ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ И КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ОРГАНОФОСФОНАТОВ

3.1. Исследование эффективности ингибирования солеотложений

Ранее Дрикером Б.Н. и др. были разработаны и нашли применение композиции ОФ различной структуры, обладающие синергетическим эффектом: ИОМС-1, являющийся композицией НТФ и МИДФ [9], производство которой до настоящего времени осуществляется на ХК «Нитон» (г. Екатеринбург), где выпускается также ИОМС-2, являющийся композицией ИОМС-1 и ГМДФ в качестве синергетической добавки и превосходящей ИОМС-1 по эффективности ингибирования солеотложения в 2,5-3 раза [47].

Интересным с точки зрения повышенной эффективности в предотвращении отложений и коррозии являются производные алифатических аминов, которые в своей структуре содержат помимо фосфоновых гидроксо-группы. К таким реагентам можно отнести ДПФ и ее композиции.

С целью оценки ингибирующей способности диаминопропанолтетраметилфосфоновой кислоты в отношении образования отложений были проведены эксперименты с использованием методики (см. главу 2). В качестве модельной системы для сравнительной оценки эффективности различных ингибиторов был выбран сульфат кальция, что позволило провести сравнение реагентов с различными структурными характеристиками, включая различное количество функциональных групп и размер углеводородного фрагмента. В рамках этого исследования ДПФ была сравнена с ОЭДФ и НТФ для оценки их способности предотвращать образование отложений сульфата кальция в динамических условиях. Для обработки полученных экспериментальных данных были использованы уравнения Гиббса-Фольмера, Христиансена-Нильсена и Оствальда-Фрейндлиха.

По тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс определяется значение множителя $\frac{16 \cdot \pi \cdot N_0 \cdot \sigma^3 \cdot M^2}{3R^3 \cdot T^3 \cdot \rho^2}$ в уравнении

$$\ln t_{und} = \ln A + \frac{16 \cdot \pi \cdot N_0 \cdot \sigma^3 \cdot M^2}{3R^3 \cdot T^3 \cdot \rho^2} \cdot \frac{1}{\ln^2 C_0 / C_p},$$

из которого при всех известных значениях рассчитывали значения удельной поверхности зародышеобразования (σ) (рис. 3.1).

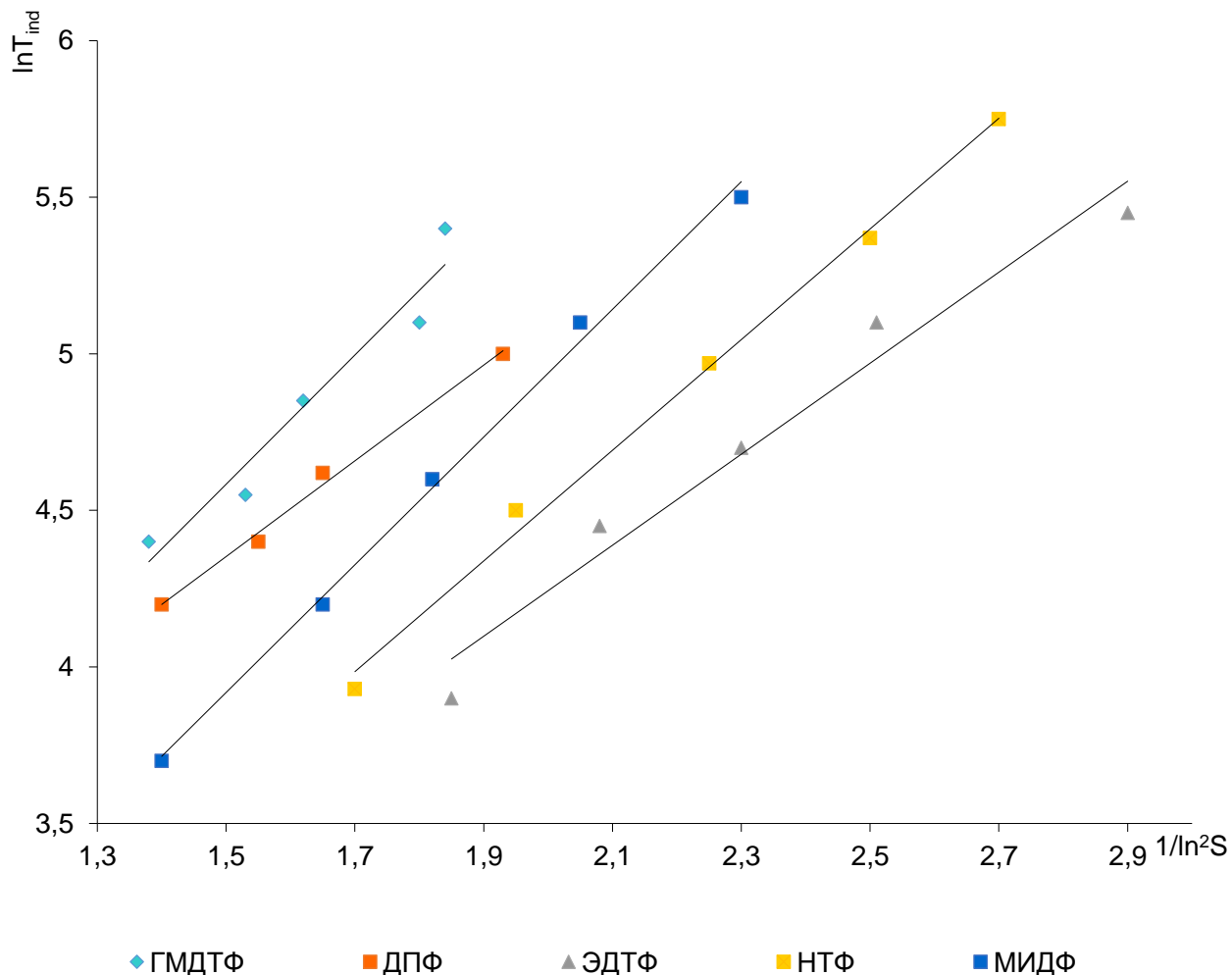


Рисунок 3.1 – Определение удельной поверхностной энергии зародышеобразования сульфата кальция в присутствии: 1-ГМДФ; 2-ДПФ; 3-ЭДФ; 4-НТФ; 5-МИДФ ($t = 40^\circ\text{C}$)

По графику зависимости $\ln t_{und} - 1/\ln^2 S$, при различных концентрациях пересыщенных растворов, были рассчитаны значения σ и n , а по значению σ радиус критического зародыша – r . Значения рассчитанных параметров, представлены в табл. 3.1.

В табл. 3.1, приведены рассчитанные значения параметров зародышеобразования (σ , n , d) для исследуемых реагентов.

Таблица 3.1 – Влияние комплексонов органофосфонатов на кинетические параметры

Реагент	Концентрация реагента, мг/л	Порядок реакции зародышеобразования, n	Удельная поверхностная энергия, σ мДж/м ²	Радиус критического зародыша, r нм
-	-	5,5	7,3	3,8-6,0
МИДФ	1,0	5,7	7,9	4,2-6,0
НТФ	1,0	6,0	8,3	4,3 – 6,2
ЭДФ	1,0	8,2	9,8	5,1 – 6,4
ДФ	0,7	13,3	12,8	6,7 – 8,0
ГДФ	0,25	14,1	13,3	6,8 – 8,3

Из данных, представленных в таблице 3.1, можно заметить, что при увеличении числа функциональных групп в молекуле реагента (МИДФ-НТФ-ЭДФ) и увеличении длины углеводородного радикала, который соединяет аминодиметиленфосфоновые группы (ЭДФ-ДФ-ГДФ), наблюдается повышение кинетических параметров образования зародышей и, как следствие, уменьшение расхода реагента. Увеличение удельной поверхностной энергии и порядка реакции зародышеобразования при применении ДФ и ГДФ в сравнении с контрольным экспериментом свидетельствует о необходимости затратить больше энергии (работы) и большего количества частиц для образования зародыша кристалла соли. Это также подтверждается увеличением радиуса критического зародыша.

Однако, структуры ГДФ могут формировать комплекс, состоящий из двух остатков иминодифосфоновой кислоты, разделенных гексаметиловым мостиком. Это обстоятельство существенно влияет на их эффективность в качестве ингибитора коррозии. Следует отметить, что для производства ГДФ используют гексаметилендиамин как исходное сырье, но его стоимость не позволяет конкурировать с другими отечественными ингибиторами, полученными из хлористого аммония и особенно из отходов производства полиаминов, используемых для производства НТФ и ОДФ.

С учетом этого, проведен сопоставительный анализ эффективности ингибирования сульфата (рис. 3.2) и карбоната (рис. 3.3) кальция индивидуальных и выпускаемых промышленностью в России и за рубежом реагентов.

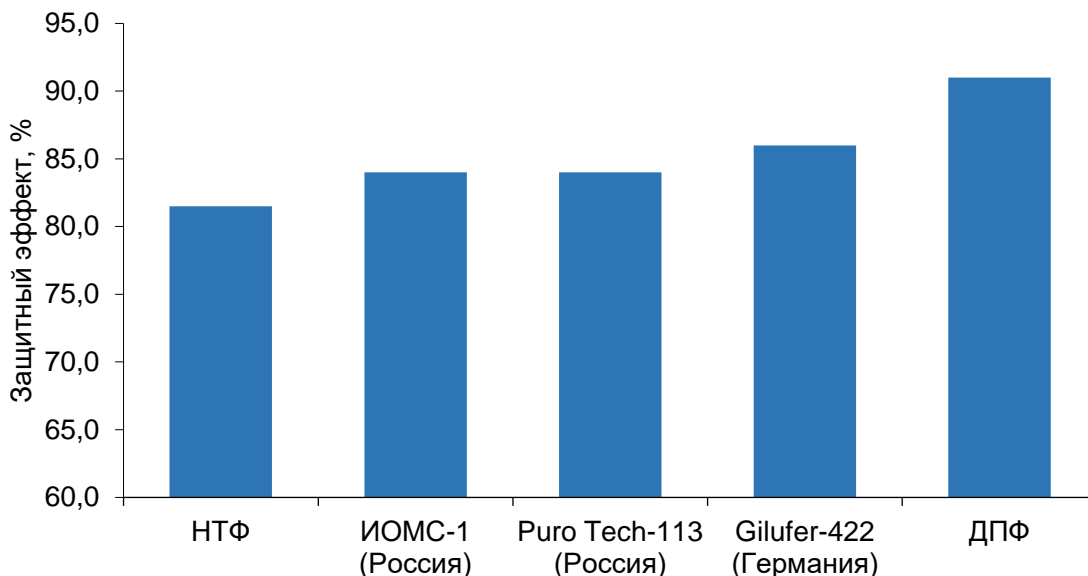


Рисунок 3.2 – Эффективность ингибирования сульфата кальция

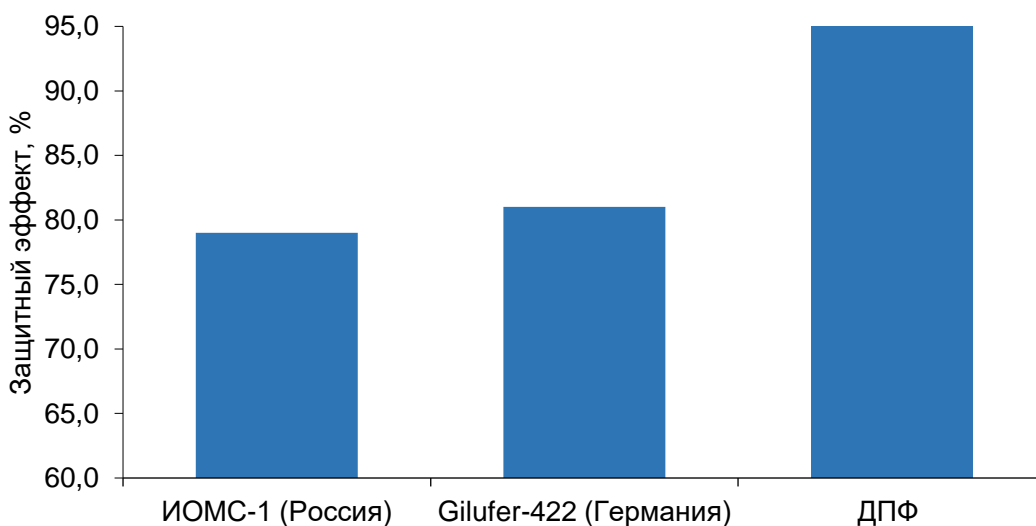


Рисунок 3.3 – Эффективность ингибирования карбоната кальция

На основании результатов испытаний, представленных на рис. 3.2 и 3.3 можно сделать вывод, что реагент ДПФ имеет более привлекательные потребительские свойства в качестве ингибитора солеотложений, по сравнению с аналогичными отечественными и зарубежными ингибиторами.

Его механизм действия заключается в адсорбции на микрородышах кристаллизующихся солей, что приводит к прекращению их роста. В долгосрочной перспективе, это представляет возможность сокращения расхода ОФ за счет одновременного ингибирования солеотложений и коррозии.

Представленные в данном разделе результаты исследований опубликованы [17, 70].

3.2 Исследование эффективности ингибирования коррозии и солеотложений в воде различной минерализации (статические условия)

Как было показано ранее, многие ОФ являются высокоэффективными реагентами по отношению к минеральным отложениям и слабоэффективными к коррозии металла. В связи с этим можно рассмотреть возможность разработки универсального реагента, способного одновременно предотвращать и коррозию, и образование солеотложений. С этой целью нами были исследованы магниевые комплексоны НТФ, ОЭДФ и ДПФ, полученные из оксидов при различном мольном соотношении исходных реагентов, поскольку по своим физико-химическим свойствам гидроксид магния близок к гидроксиду цинка.

Исследования эффективности полученных композиций в качестве ингибиторов коррозии проводились в различных модельных растворах (МВ) с разным минеральным составом, исходя из описанной ранее методики. В качестве реагентов сравнения использовали широко известные цинковые комплексоны НТФ, ОЭДФ и ДПФ.

В таблице 3.2 (величина коррозии в контрольном эксперименте составила 212 мкм/год) представлено влияние магниевых комплексонов на антикоррозионную активность, в статических условиях в воде низкой минерализации.

Таблица 3.2 – Зависимость величины скорости коррозии от мольного соотношения
ОФ:Ме

Реагент	Мольное соотношение ОФ : Ме²⁺	Скорость коррозии, мкм/год при концентрациях реагента, мг/л		
		5	10	20
<i>ОЭДФ – Mg</i>	2,5:1	189±4	146±3	64±2
	3:1	165±3	142±3	39±3
	4:1	120±5	29±6	17±5
<i>НТФ – Mg</i>	2,5:1	189±6	56±7	35±4
	3:1	182±6	62±5	31±1
	4:1	89±7	40±6	32±5
<i>НТФ – Zn</i>	2,5:1	105±6	68±8	12±7
<i>ОЭДФ – Zn</i>	2,5:1	102±7	34±8	15±9

Из данных, представленных в таблице 3.2, видно, что все исследуемые реагенты при концентрации 20 мг/л позволяют существенно снизить скорость коррозии ниже нормативных величин при мольных соотношениях $ОФ:Ме = 4(2,5):1$. В то же время, магниевый комплекс НТФ выглядит более стабильным в сравнении с *Mg – ОЭДФ*, особенно заметно это при концентрации более 10 мг/л.

На рисунках 3.4 – 3.6 представлены графики зависимости защитного эффекта ингибирования коррозии от концентрации реагента (температура 25 °С, время экспозиции – 3 ч.) в воде низкой минерализации.

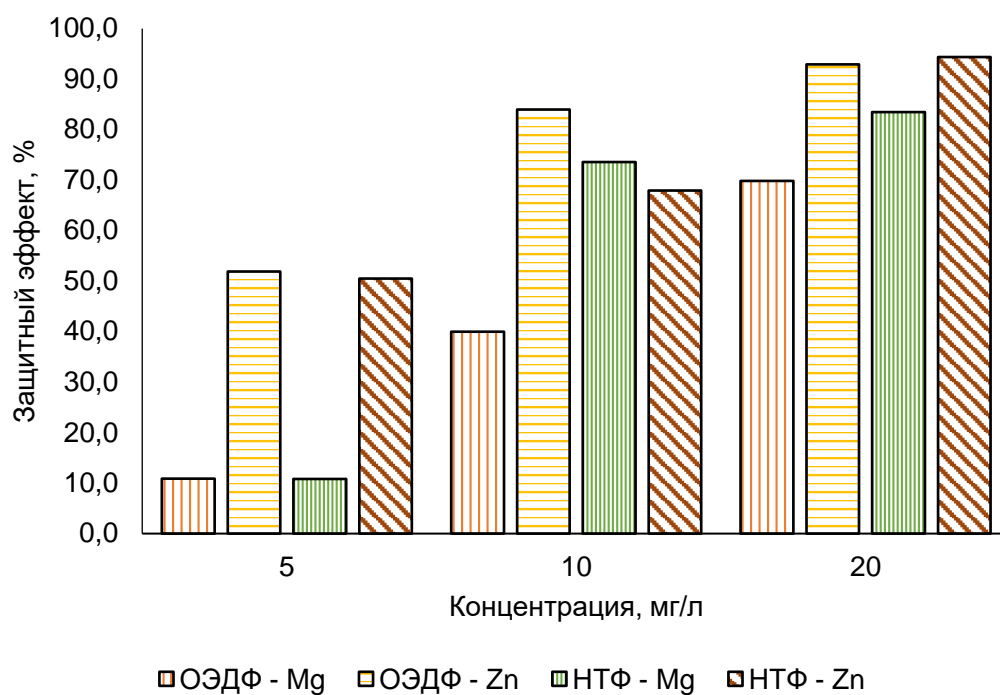


Рисунок 3.4 – Зависимость эффективности ингибирования коррозии стали от концентрации реагента $OF:Me = 2,5:1$

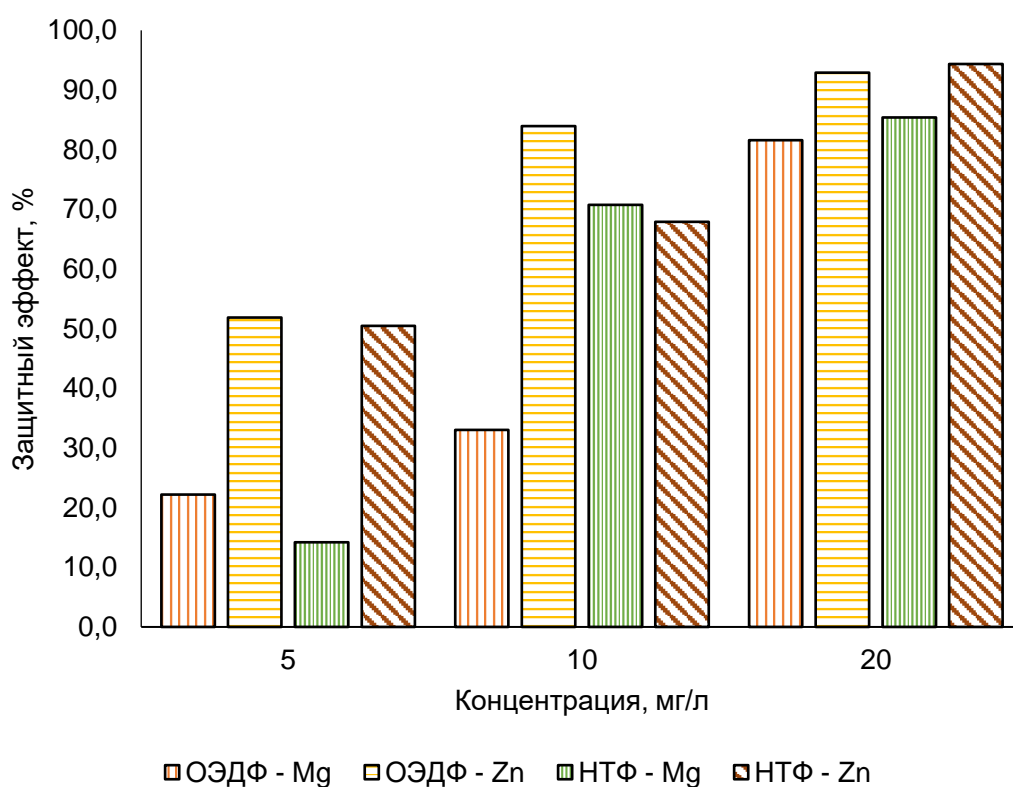


Рисунок 3.5 – Зависимость эффективности ингибирования коррозии стали от концентрации реагента $OF:Me = 3:1$

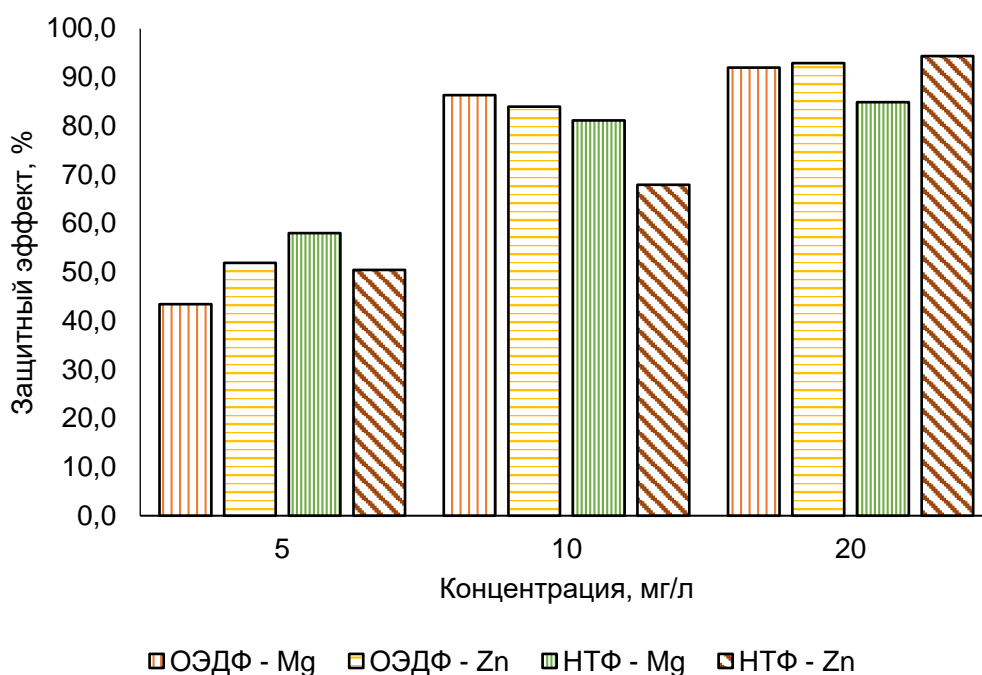


Рисунок 3.6 – Зависимость эффективности ингибирования коррозии стали от концентрации реагента $ОФ:Me = 4:1$

Из данных представленных в табл. 3.2 и рис. 3.4 – 3.6 можно сделать следующие выводы:

1. При концентрации 5 мг/л исследуемые композиционные составы не позволяют снижать значение скорости коррозии ниже нормативных величин (защитный эффект при этом ниже 60 %).

2. Магниевый комплекс НТФ при концентрации 10 мг/л существенно снижают величину коррозии, независимо от мольного соотношения, не уступая при этом цинк содержащим аналогам.

3. Снижение скорости коррозии до нормативных величин достигается всеми композиционными составами при концентрации более 20 мг/л (защитный эффект >85%).

4. Увеличение мольной доли магния в составе комплексонов НТФ практически не влияет на эффективность композиций в качестве ингибиторов коррозии.

В таблице 3.3 (величина коррозии в контрольном эксперименте составила 251 мкм/год) представлено влияние магниевых комплексонов

на антикоррозионную активность, в статических условиях в воде средней минерализации.

Таблица 3.3 – Влияние содержания металла в композиции на антикоррозионную активность

Реагент	Мольное соотношение $\text{ОФ} : \text{Me}^{2+}$	Скорость коррозии, мкм/год при концентрациях реагента, мг/л		
		5	10	20
<i>ОЭДФ – Mg</i>	2,5:1	242±3	163±3	30±3
	3:1	243±2	99±6	39±6
	4:1	237±4	36±6	32±1
<i>НТФ – Mg</i>	2,5:1	237±8	107±5	36±1
	3:1	185±1	53±2	41±2
	4:1	128±7	57±6	24±4
<i>НТФ – Zn</i>	2,5:1	152±4	40±5	19±5
<i>ОЭДФ – Zn</i>	2,5:1	102±6	16±6	9±6

Из данных, представленных в таблице 3.3, видно, что при концентрации магниевых комплексов НТФ и ОЭДФ 20 мг/л, так же как и в низкоминерализованной МВ снижается величина коррозии ниже 100 мкм/год, независимо от мольного соотношения и находится в диапазоне 24-41 мкм/год. При концентрации реагентов 10 мг/л, *НТФ – Mg* выглядит предпочтительнее *ОЭДФ – Mg*.

На рисунках 3.7 – 3.9 представлены графики зависимости защитного эффекта ингибирования коррозии от концентрации реагента (температура 25 °С, время экспозиции – 3 ч.) в воде средней минерализации.

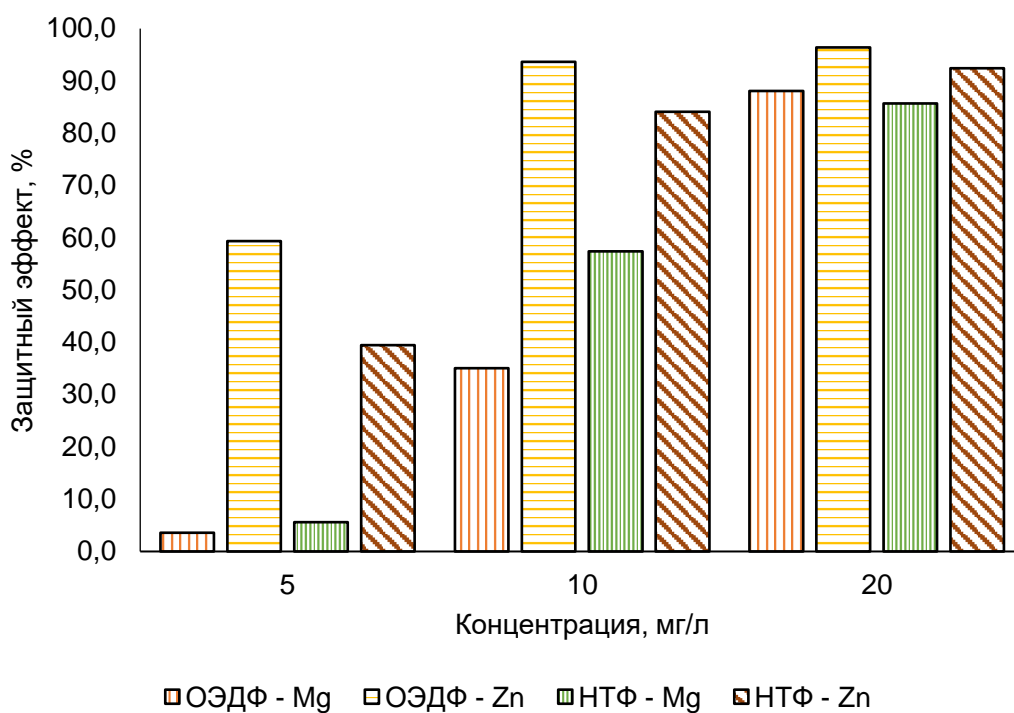


Рисунок 3.7 – Зависимость защитного эффекта ингибирования коррозии от концентрации реагента, при мольном соотношении $OF:Me = 2,5:1$

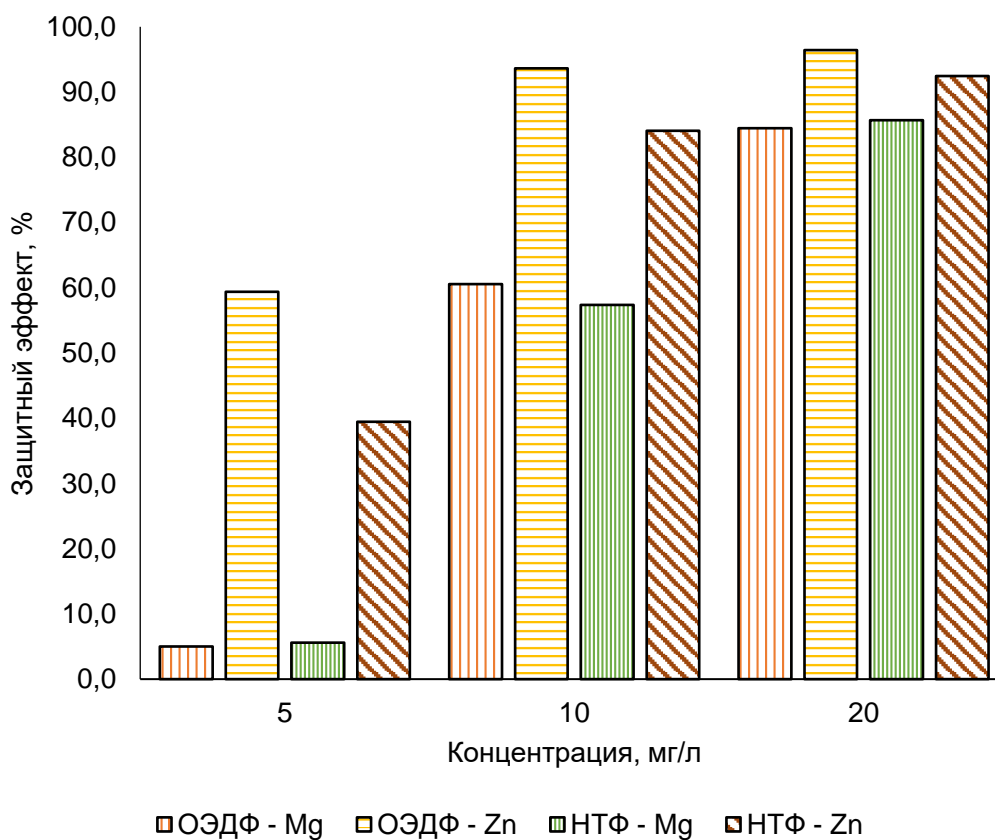


Рисунок 3.8 – Зависимость эффективности ингибирования коррозии стали от концентрации реагента $OF:Me = 3:1$

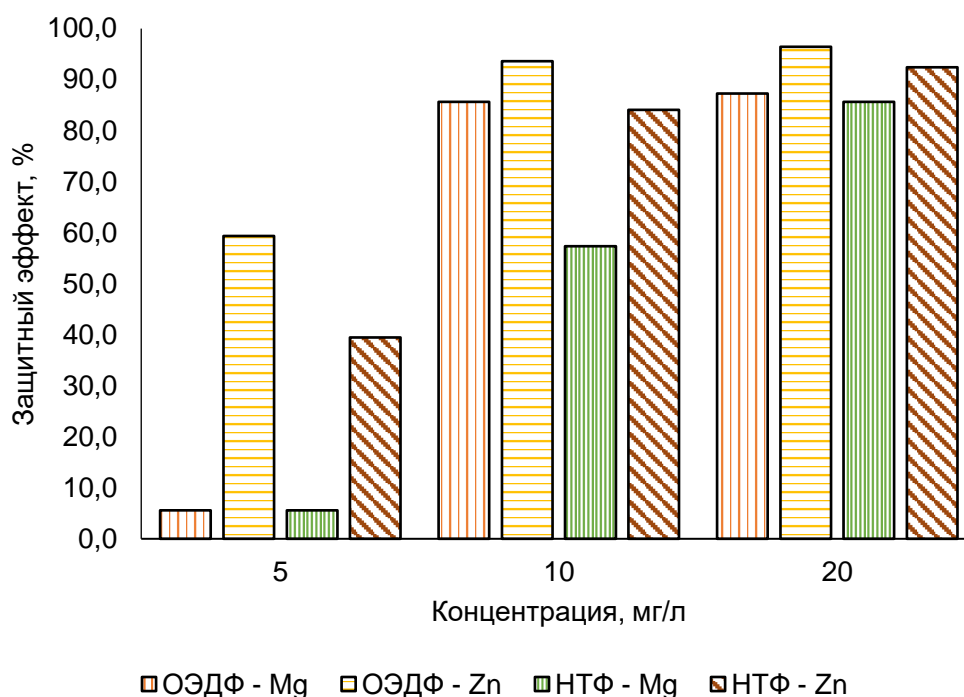


Рисунок 3.9 – Зависимость эффективности ингибирования коррозии стали от концентрации реагента $ОФ:Me = 4:1$

Из полученных результатов (табл. 3.3 и рис. 3.7–3.9) очевидно:

1. Для достижения норм по скорости величин коррозии на воде средней минерализации необходимо обеспечить минимальную концентрацию всех анализируемых комплексонов на уровне 15 мг/л. В то же время, чтобы гарантировать защитный эффект свыше 90%, рекомендуется использовать реагент с концентрацией 20 мг/л.

2. При повышении содержания магния в составе, также как и при использовании магниевых комплексонов НТФ (ОЭДФ) в низкоминерализованной воде, эффективность ингибирования увеличивается незначительно. Так при мольном соотношении $НТФ:Mg = 4:1$, при концентрации реагента 20 мг/л защитный эффект составляет 90%, в то время как при использовании композиций соотношением $НТФ:Mg = 2,5:1$ защитный эффект составляет 86%.

3. Все исследуемые композиционные составы позволяют ингибировать солеотложения (>90%) при концентрации реагента более 1 мг/л.

Влияние изученных реагентов на ингибирование минеральных отложений в воде средней минерализации ($ОФ: Me = 2,5:1$, температура 90 °С, время экспозиции – 2 ч.) представлены в табл. 3.4.

Таблица 3.4 – Влияние реагентов на образование минеральных отложений

Реагент	Концентрация, мг/л	Защитный эффект, %
<i>ОЭДФ – Mg</i>	1	92,9
	2	96,4
<i>ОЭДФ – Zn</i>	1	92,9
	2	92,9
<i>НТФ – Mg</i>	1	92,9
	2	96,4
<i>НТФ – Zn</i>	1	92,9
	2	92,9

Из данных представленных в табл. 3.4 видно, что как магниевый, так и цинковый комплексоны позволяют эффективно ингибировать солеотложения, защитный эффект более 92,9% достигается при концентрации 1 мг/л. Причем отличия между комплексонами магния с цинком нет, очевидно это связано с мольным соотношением ОФ, который находится в избытке.

В таблице 3.5 (величина коррозии в контрольном эксперименте составила 490 мкм/год) представлено влияние магниевых комплексонов на антикоррозионную активность, в статических условиях в воде высокой минерализации.

Таблица 3.5 – Влияние содержания металла в композиции на антикоррозионную активность

Реагент	Мольное соотношение $\text{ОФ} : \text{Me}^{2+}$	Скорость коррозии, мкм/год при концентрациях реагента, мг/л		
		30	40	50
<i>ОЭДФ – Mg</i>	2,5:1	167±4	113±4	67±1
	3:1	252±3	153±4	113±2
	4:1	153±3	145±4	53±2
<i>НТФ – Mg</i>	2,5:1	169±7	153±6	96±1
	3:1	249±7	138±2	100±6
	4:1	119±6	87±1	79±3
<i>НТФ – Zn</i>	2,5:1	32±1	14±1	11±2
<i>ОЭДФ – Zn</i>	2,5:1	152±6	40±3	19±2

Из данных, представленных в таблице 3.5, видно, что, при увеличении ионной силы раствора в воде высокой минерализации повышается и доза ингибитора для ингибирования коррозии конструкционной стали. Лишь при концентрации магниевых комплексонатов 50 мг/л снижается величина коррозии ниже 100 мкм/год.

На рисунках 3.10 – 3.12 представлены графики зависимости защитного эффекта ингибирования коррозии от концентрации реагента (температура 25 °С, время экспозиции – 3 ч.) в воде высокой минерализации.

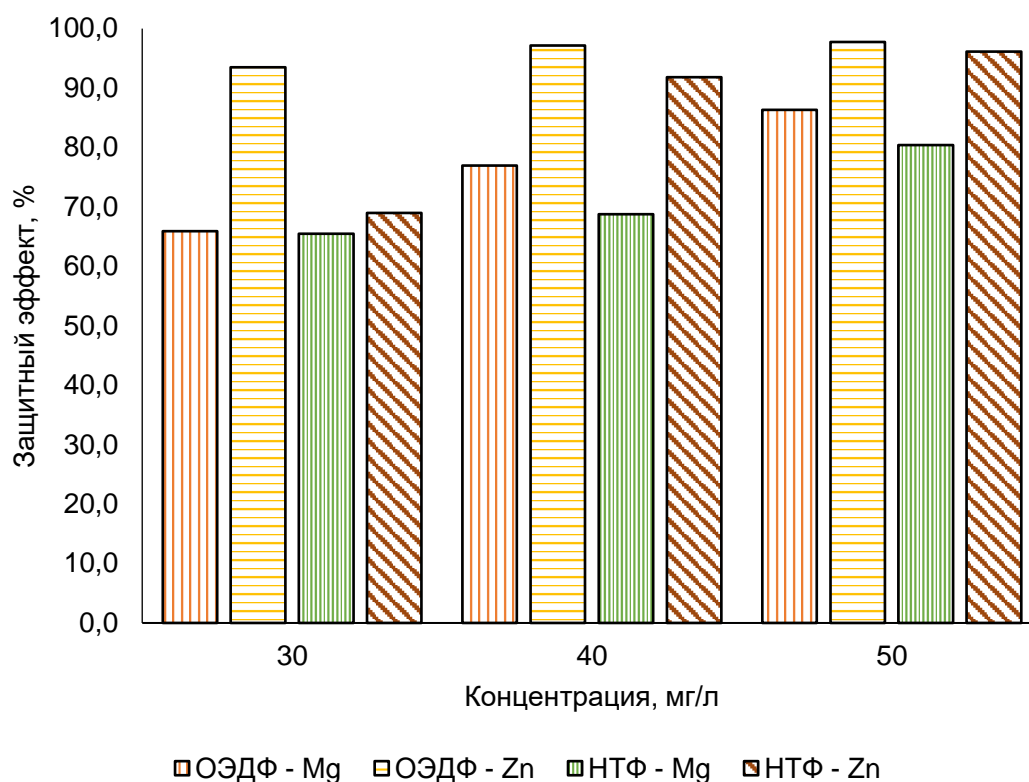


Рисунок 3.10 – Зависимость эффективности ингибирования коррозии стали от концентрации реагента $OF:Me = 2,5:1$

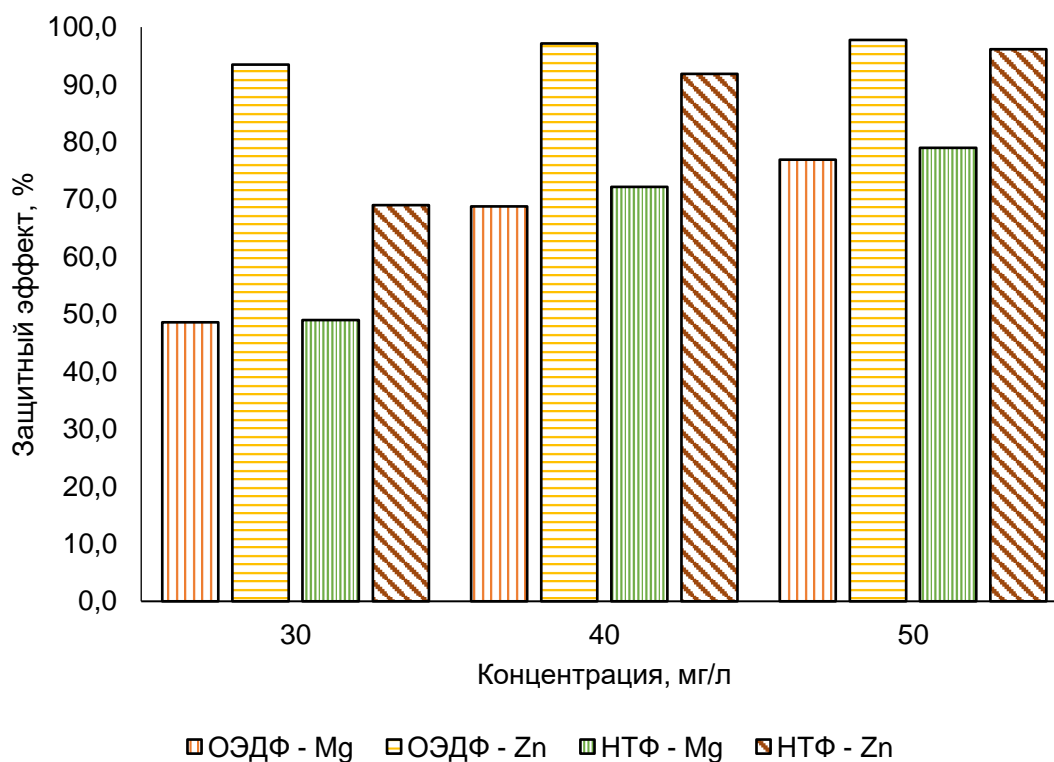


Рисунок 3.11 – Зависимость эффективности ингибирования коррозии стали от концентрации реагента $OF:Me = 3:1$

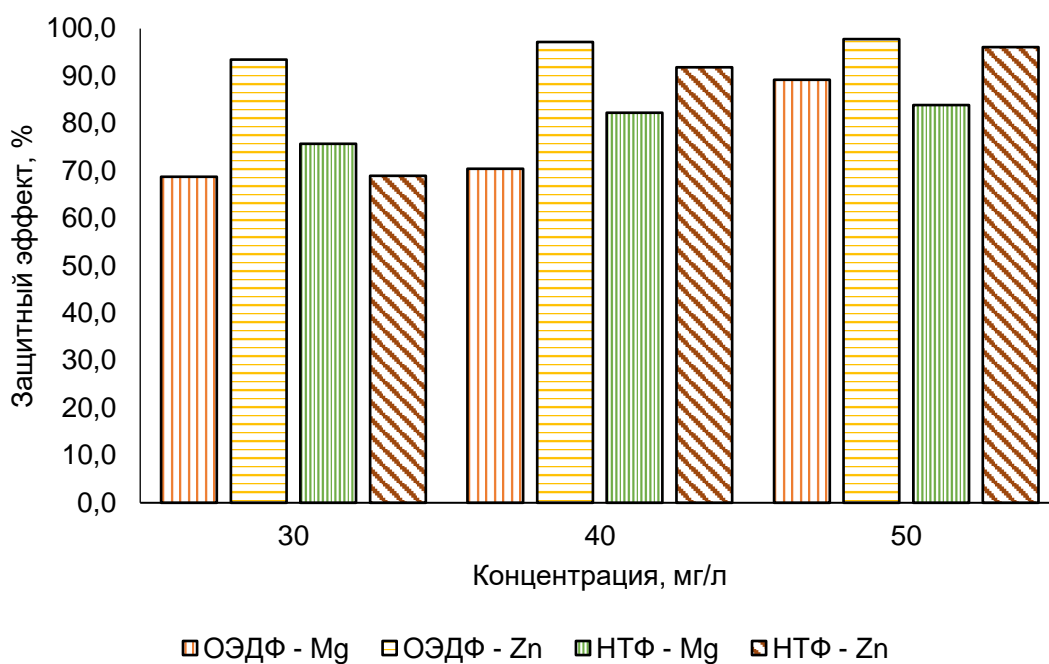


Рисунок 3.12 – Зависимость эффективности ингибирования коррозии стали от концентрации реагента $O\Phi:Me = 4:1$

Влияние изученных реагентов на ингибирование минеральных отложений в воде высокой минерализации ($O\Phi:Me = 2,5:1$, температура 90 °С, время экспозиции – 2 ч.) представлены в табл. 3.6.

Таблица 3.6 – Влияние магниевых и цинковых комплексонов ОЭДФ и НТФ на ингибирование солеотложений

Реагент	Концентрация, мг/л	Защитный эффект, %
<i>ОЭДФ – Mg</i>	1	94,2
	2	99,4
<i>ОЭДФ – Zn</i>	1	99,4
	2	99,6
<i>НТФ – Mg</i>	1	92,1
	2	99,4
<i>НТФ – Zn</i>	1	99,4
	2	99,6

Из таблицы 3.5, 3.6 и рисунков 3.10-3.12 можно установить, что магниевые комплексоны обладают низкой эффективностью в качестве ингибиторов коррозии при концентрациях ниже 50 мг/л по сравнению с цинковыми аналогами. Вероятно, это связано с ионной силой раствора. Важно отметить, что увеличение минерализации воды не влияет на дозу реагента для ингибирования минеральных отложений, что можно объяснить ростом ионной силы раствора.

На рис. 3.13 представлен внешний вид индикаторных электродов в воде средней минерализации без реагента и с магниевым комплексоном НТФ (концентрация 20 мг/л, мольное соотношение 2,5:1).



Рисунок 3.13 – Индикаторные электроды (температура 25 °С, время экспозиции – 3 ч.)

Для оценки эффективности композиций ДПФ–*Me* (*Zn*, *Mg*) в качестве ингибитора коррозии, проведены исследования антикоррозионной активности различных реагентов, содержащих разные количества *Me*. В результате было определено оптимальное мольное соотношение ДПФ : *Me* (см. табл. 3.7) в воде с низкой минерализацией. Значение коррозии в контрольном эксперименте было зарегистрировано в размере 212 мкм/год.

Таблица 3.7 – Ингибирование коррозии при различном мольном соотношении ОФ:Ме

Реагент	Мольное соотношение	Скорость коррозии, мкм/год	Защитный эффект, %
<i>ДПФ: Zn</i>	5:1	142±4	30,3
	4:1	136±2	32,3
	3:1	64±3	68,7
	2:1	49±2	76,1
<i>ДПФ: Mg</i>	5:1	155±2	22,9
	4:1	132±5	35,3
	3:1	65±3	68,1
	2:1	48±1	76,1

Из результатов, представленных в таблице 3.7, следуют выводы:

1. Магниевые и цинковые комплексоны ДПФ снижают скорость коррозии конструкционной стали в модельной воде ниже нормативных величин при мольных соотношениях $ДПФ: Me = 3(2):1$.

2. Увеличение концентрации цинка и магния в составе комплексонов значительно повышает эффективность композиций. Например, при использовании $ДПФ: Zn$ защитный эффект возрастает с 30% до впечатляющих 76%. Аналогично, использование $ДПФ: Mg$ приводит к росту защитного эффекта с 23% до 76%

3. Магниевые комплексоны в статических условиях могут быть использованы в качестве надежных ингибиторов коррозии и солеотложений для воды различной минерализации. Исследования показывают, что эффективность этих составов не уступает аналогичным, содержащим цинк. Наиболее предпочтительным, по нашему мнению, является мольное соотношение $ОФ: Me 2,5:1$, что согласуется с литературными данными.

Имеет смысл отметить, что для достоверной оценки и сравнения эффективности исследуемых и сравниваемых композиций между собой необходимо проводить сопоставительные исследования в динамических условиях. Только такой подход позволит полноценно оценить количественные параметры данных композиций.

3.3 Исследование эффективности ингибирования коррозии и солеотложений на воде различной минерализации (динамические условия)

С целью сопоставления эффективности ингибирования солеотложений и коррозии магниевых комплексонов были проведены исследования с помощью универсальной установки (см. главу 2) в диапазоне температур 60-90 °С в воде различного минерального состава.

Данные по ингибированию коррозии и солеотложений в воде высокой минерализации представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Влияние комплексонов ДПФ на образование отложений и величину скорости коррозии

Реагент	Температура, °С	Концентрация, мг/л	Скорость коррозии, мкм/год	Количество отложений, мг
Контроль	70	-	572±5	45,4
	80		612±5	47
	90		653±6	47,2
ДПФ: Mg	70	30	122±4	4,5
	80		102±5	4
	90		81±2	4,1
	70	50	92±5	4
	80		82±4	4,3
	90		53±5	3,6
ДПФ: Zn	70	30	132±5	4,6
	80		106±7	4,1
	90		82±5	3,9
	70	50	111±2	4,1
	80		92±4	4,0
	90		82±4	4,1

Из представленных в таблице 3.8 данных можно сделать вывод, что использование как цинковых, так и магниевых комплексонов ДПФ в исследуемом диапазоне температур позволяет существенно снизить количество образовавшихся отложений. Эффективность ингибирования превышает 90%, что свидетельствует о эффективности данных соединений. Причиной такого эффекта является наличие свободного ОФ в составе

композиции. В рассмотренном диапазоне концентраций также отмечается уменьшение общей коррозии, особенно при концентрациях до 50 мг/л. Кроме того, при использовании комплексонов цинка и магния наблюдается снижение величины коррозии на 4-6% на каждые 10 °С, в то время как в контрольных опытах она увеличивается в среднем на 6% на каждые 10 °С.

Одна из причин высокой эффективности ингибирования коррозии и солеотложений заключается, вероятно, в способности ДПФ образовывать с ионами железа прочные комплексы, которые, как правило, вследствие гидролиза снижают эффективность ингибирования солеотложений. Высокая эффективность реагента делает его весьма перспективным для применения не только в чистых оборотных циклах водоснабжения, но и в «грязных» циклах металлургических предприятий и предприятий нефтяной промышленности, для которых характерно высокое содержание солей, наличие примесей в виде взвесей, повышенное содержание различных форм железа.

Для возможного увеличения эффективности ингибирования солеотложений и коррозии в качестве синергетической добавки в состав товарного ингибитора отложений минеральных солей ИОМС-1 предложен магниевый комплекс ДПФ в различных мольных соотношениях $ИОМС-1:(ДПФ-Mg) = 4:1-1:1$. Исследования проводили в модельной воде высокой минерализации.

При определении эффективности $ИОМС-1:ДПФ-Mg$ в качестве ингибитора отложений $CaSO_4$ исследовались рабочие концентрации реагента 2 и 3 мг/л, $CaCO_3$ – 2,5 и 5 мг/л (в пересчете на 100% продукт). Эффективность ингибирования композиций различного мольного отношения входящих в них компонентов представлена в табл. 3.9., 3.10.

Таблица 3.9. Эффективность реагента *ИОМС* –1: *ДПФ* – *Mg* в качестве ингибитора солеотложений сульфата и карбоната кальция в зависимости от мольного соотношения ОФ:Ме

Мольное отношение	Защитный эффект, при ингибировании CaSO ₄ , % (концентрация 2 мг/л)	Защитный эффект, при ингибировании CaCO ₃ , % (концентрация 5 мг/л)
1:0	84	79
1:1	93	70
	96	99
2:1	92	70
	96	98
3:1	92	68
	96	98
4:1	90	66
	94	98

Таблица 3.10 – Эффективность *ИОМС* –1: *ДПФ* – *Mg* в качестве ингибитора коррозии и солеотложений (температура эксперимента 90°С) в зависимости от концентрации рабочего раствора и мольных отношений присутствующих в ней реагентов

Мольное соотношение	Конце-я 20%-го р-ра, мг/л	Скорость коррозии, мкм/год	Кол-о отложений, мг
Контроль	-	653±6	47,2
1:0	50	621±2	9,4
1:1	30	82±1	1,0
	50	53±2	0,6
2:1	30	83±2	1,1
	50	53±2	0,7
3:1	30	85±2	1,0
	50	54±1	0,7
4:1	30	102±2	1,9
	50	77±2	1,6
5:1	30	129±1	2,5
	50	95±2	2,0

Из данных представленных в табл. 3.9., 3.10. можно сделать следующие выводы:

1. Композиционные составы на основе *ИОМС* –1 и *ДПФ* – *Mg* , проявляют уникальную способность эффективно препятствовать образованию солеотложений и коррозии и обладают высокой степенью ингибирующего

действия. Мольное соотношение $ИОМС-1:(ДПФ-Mg)$ в диапазоне (1-3):1 гарантирует максимальную эффективность ингибирования, которая незначительно снижается при увеличении соотношения до 4:1 и становится более заметной при соотношении 5:1.

2. В качестве уникальной добавки, которая привносит синергетический эффект, в состав полученной композиции с использованием эффективного товарного ингибитора отложений минеральных солей ИОМС-1 были внесены 1,3-диамино-2-гидроксипропанметилфосфоновые кислоты и их комплексы с магнием. Определены оптимальные мольные отношения компонентов в композиции, которые обеспечивают ее максимальную эффективность в качестве ингибитора солеотложений и коррозии

3. Сочетание $ИОМС-1:ДПФ-Mg$ обладает высокой степенью ингибирующей активности. Она достигается при оптимальной концентрации ДПФ в товарном продукте около 8%, что позволяет сохранить приемлемую цену и несущественно удорожить продукт. Более того, данный реагент экономически выгоден благодаря низким рабочим концентрациям, что делает его использование целесообразным.

Учитывая сырьевые проблемы возможности выпуска реагентов на основе ДПФ в качестве альтернативных вариантов для одновременного ингибирования солеотложений и коррозии рассмотрены композиции на основе НТФ (содержит три аминофосфоновые группы) и ОЭДФ (не содержит аминогруппы, но содержит гидроксо-группу). В табл. 3.11, 3.12 представлены сравнительные результаты ингибирования солеотложений и коррозии магниевыми и цинковыми комплексонами НТФ и ОЭДФ в диапазоне температур 70-90 °С, в воде высокой (табл. 3.11) и низкой (табл. 3.12) минерализаций.

Таблица 3.11 – Ингибирование солеотложений и коррозии. Вода высокой минерализации

Реагент	Температура, °С	Концентрация, мг/л	Скорость коррозии, мкм/год	Кол-о отложений, мг
Контроль	70	–	572±5	45,4
	80		612±5	47
	90		653±6	47,2
<i>НТФ – Mg</i>	70	30	102±5	3,4
	80		62±4	3,3
	90		52±4	3
	70	50	53±5	3,4
	80		51±3	3,5
	90		41±2	3,6
<i>НТФ – Zn</i>	70	30	132±3	4,4
	80		122±5	4
	90		92±4	4
	70	50	82±4	4
	80		82±4	4,1
	90		80±4	4
<i>ДПФ : Mg</i>	70	30	122±4	4,5
	80		102±5	4
	90		81±2	4,1
	70	50	92±5	4
	80		82±4	4,3
	90		53±5	3,6
<i>ДПФ : Zn</i>	70	30	132±5	4,6
	80		106±7	4,1
	90		82±5	3,9
	70	50	111±2	4,1
	80		92±4	4
	90		82±4	4,1

Таблица 3.12 – Ингибирование солеотложений и коррозии. Вода низкой минерализации

	Температура, °С	Концентрация, мг/л	Скорость коррозии, мкм/год
Контроль	70	-	389±8
	80		453±15
	90		545±10
<i>НТФ – Mg</i>	70	30	84±3
	80		80±3
	90		73±3
<i>ОЭДФ – Zn</i>	70	30	57±4
	80		55±5
	90		49±2

Из данных, представленных в таблицах 3.11 и 3.12, можно сделать следующие выводы:

1. Использование как цинковых, так и магниевых комплексонов в исследуемом диапазоне температур в воде с высокой минерализацией помогает уменьшить количество образовавшихся отложений.

2. В контрольных опытах в воде с низкой и высокой минерализацией, величина коррозии возрастает на 10-15% при каждом повышении температуры на 10 °С. Однако при использовании цинковых и магниевых комплексонов наблюдается снижение величины коррозии. При этом с увеличением температуры величина коррозии уменьшается, как и в случае с высокой минерализацией.

На фотографиях (рис. 3.14) представлен внешний вид индикаторных электродов после экспозиции.



а



б

Рисунок 3.14 – Индикаторные электроды после экспозиции (вода высокой минерализации): а – *НТФ – Mg* (90 °С), б – контрольный опыт (90 °С)

Для определения эффективной концентрации реагента в табл. 3.13 представлены результаты исследований магниевых комплексонов в воде низкой минерализации (диапазон концентраций 10-20 мг/л).

Таблица 3.13 – Ингибирование коррозии в динамических условиях (вода низкой минерализации)

	Температура, °С	Концентрация, мг/л	Скорость коррозии, мкм/год
Контроль	70	-	389±8
	80		453±15
	90		545±10
<i>НТФ – Mg</i>	70	10	322±7
	80		351±6
	90		359±11
	70	15	151±5
	80		163±7
	90		151±8
	70	20	52±1
	80		60±4
	90		52±2
<i>ОЭДФ – Mg</i>	70	10	262±5
	80		283±3
	90		294±4
	70	15	162±2
	80		160±4
	90		180±3
	70	20	72±5
	80		68±5
	90		78±6
<i>ОЭДФ – Zn</i>	70	20	36±3
	80		39±2
	90		36±2

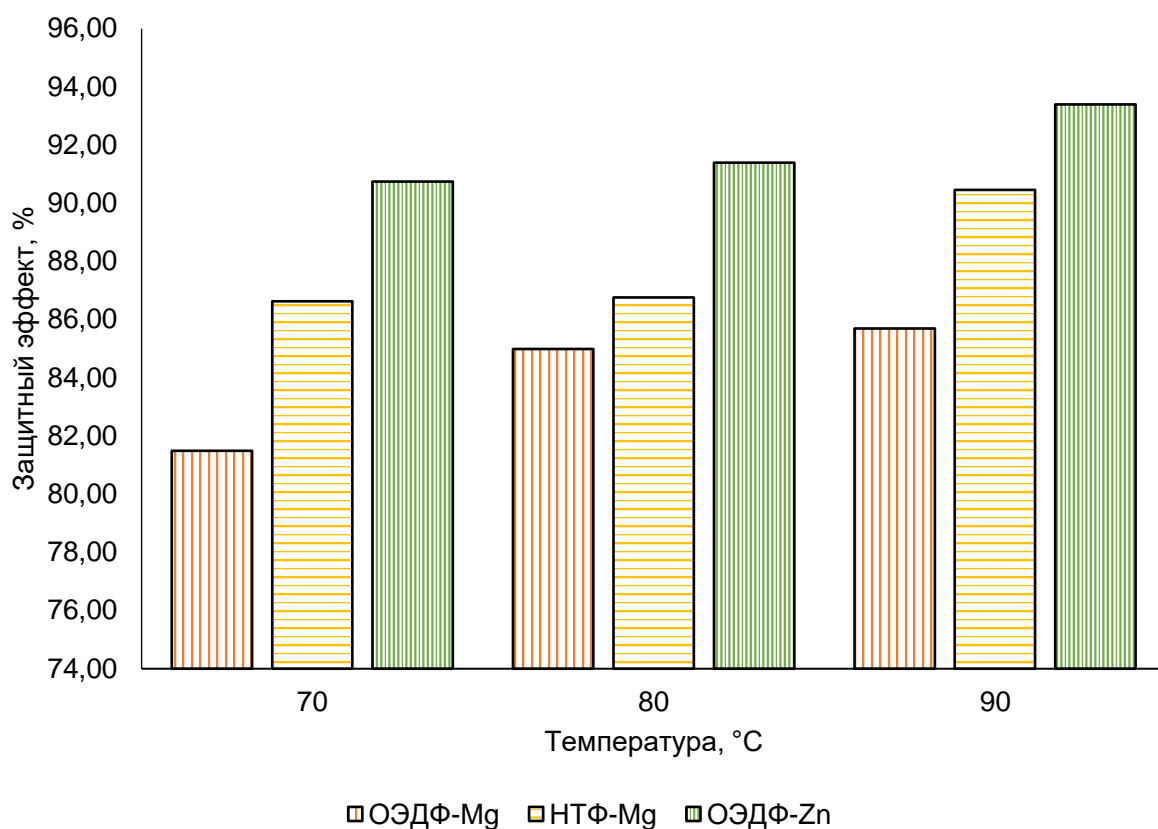


Рисунок 3.15 – Ингибирование коррозии в динамических условиях (вода низкой минерализации, температура 90 °C, концентрация реагента 20 мг/л)

Из полученных результатов (табл. 3.13 и рис. 3.15) очевидно:

1. Для ингибирования коррозии в изученном диапазоне температур, концентрация всех исследуемых реагентов должна превышать 20 мг/л;
2. Магниево-цинковые комплексоны ОЭДФ и НТФ проявляют эффективность ингибирования коррозии более 80% в воде низкой минерализации, не уступая цинковым аналогам;

Результаты ингибирования коррозии в воде средней минерализации представлены в таблице 3.14 и рисунке 3.16.

Таблица 3.14 – Ингибирование коррозии в динамических условиях (вода средней минерализации)

	Температура, °С	Концентрация, мг/л	Скорость коррозии, мкм/год
Контроль	60	-	472±6
	70		591±9
	80		650±5
	90		723±5
<i>НТФ – Mg</i>	60	10	243±4
	70		304±4
	80		325±3
	90		374±4
	60	15	183±3
	70		184±5
	80		189±6
	90		194±4
	60	20	92±5
	70		92±4
	80		99±6
	90		101±7
	60	30	25±3
	70		44±4
	80		54±5
	90		68±3
<i>ОЭДФ – Mg</i>	60	10	412±5
	70		409±7
	80		483±6
	90		592±5
	60	15	254±4
	70		248±5
	80		264±5
	90		265±6
	60	20	122±5
	70		122±5
	80		125±5
	90		129±2
	60	30	55±5
	70		53±6
	80		90±8
	90		89±6
<i>НТФ – Zn</i>	70	30	54±3
	80		57±2
	90		60±4

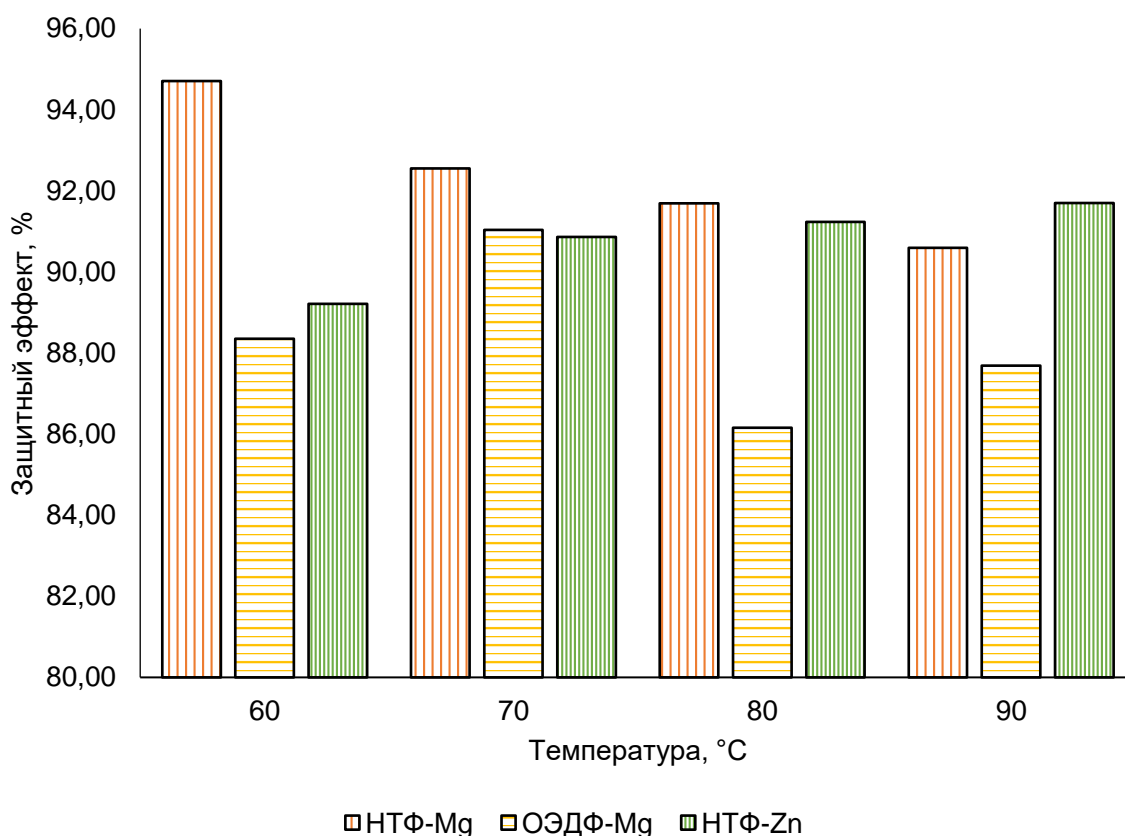


Рисунок 3.16 – Ингибирование коррозии в динамических условиях (вода средней минерализации, температура 90 °С, концентрация реагента 30 мг/л)

Из представленных данных в табл. 3.14 и рис. 3.16 видно:

1. Скорость коррозии в изученном диапазоне температур является существенной и мало зависит от уровня ионной силы раствора (минерализации). В то же время, она увеличивается примерно на 10-15% при каждом повышении температуры на 10° в диапазоне от 60 до 90°С. Кроме того, при переходе от низкой к средней минерализации, скорость коррозии увеличивается на 20-40% за каждые 10°С.

2. Использование композиций, содержащих магниевые комплексоны ОЭДФ и NTФ при концентрации 10–30 мг/л (в зависимости от минерализации) снижает величину скорости коррозии ниже нормативных величин (менее 100 мкм/год).

3. Магниевые комплексоны на основе NTФ эффективнее комплексонов на основе ОЭДФ. По нашему мнению, изменение

эффективности ингибирования при переходе с ОЭДФ (содержит гидроксо-группу) на НТФ (содержит только аминфосфоновые группы) может быть связано с образованием защитных покрытий на поверхности металла.

4. Косвенным свидетельством образования защитной пленки на поверхности металла могут служить данные, представленные на рис. 3.17.

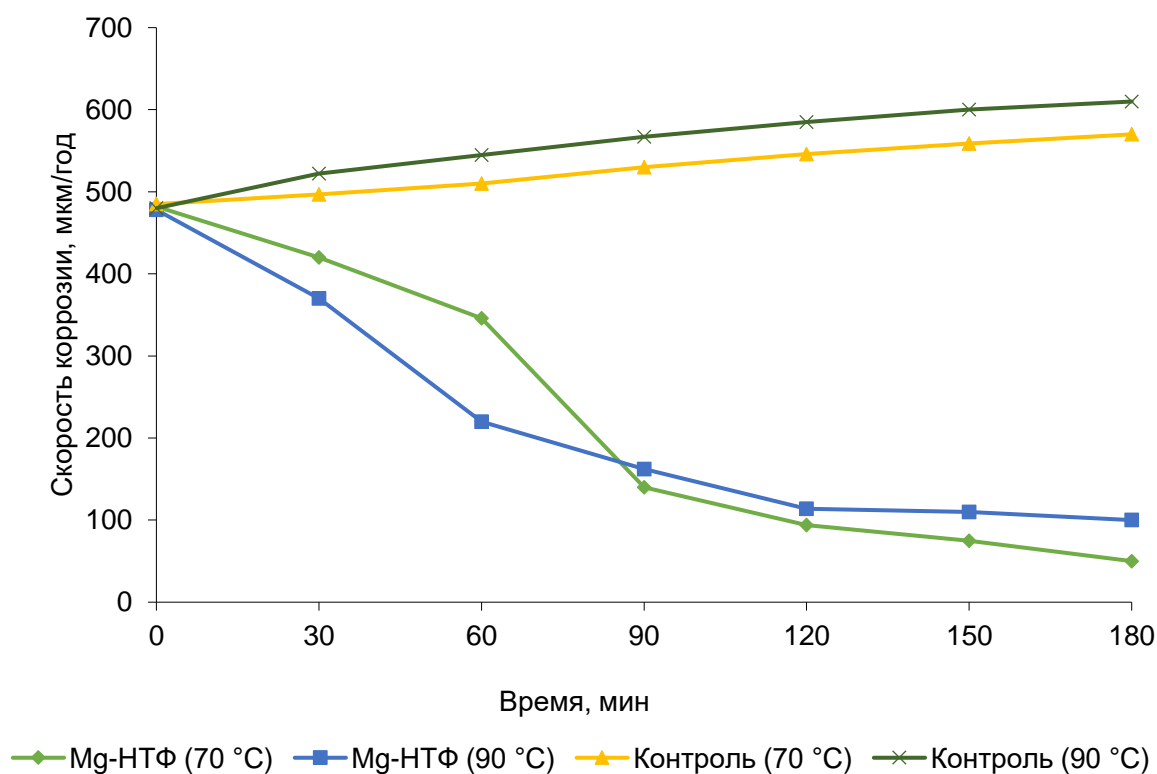
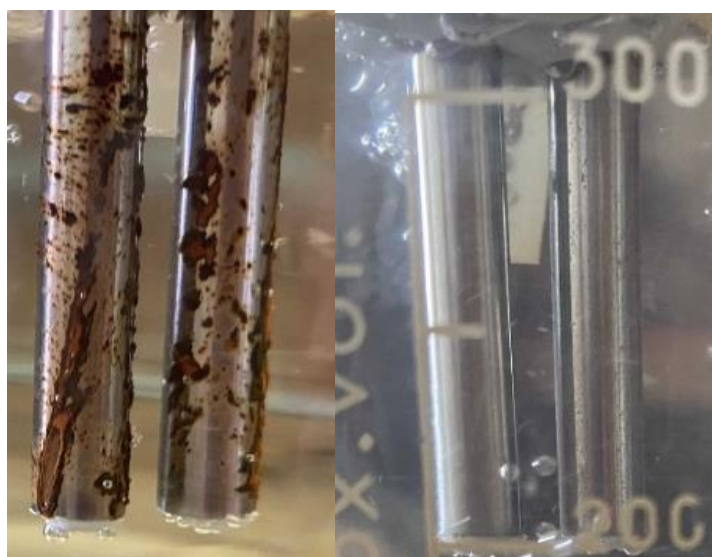


Рисунок 3.17 – Изменение величины коррозии (вода высокой минерализации)
Концентрация реагентов – 30 мг/л

Рисунок 3.17 показывает, что образование защитной пленки на поверхности металла происходит в течение первых 60 минут, после чего практически не меняется. В пользу этого также свидетельствует внешний вид электродов по окончании экспозиции (рис. 3.18).



а

б

Рисунок 3.18 – Коррозия электродов. Вода средней минерализации. Температура 90°C. Время экспозиции - 3 ч. Концентрация *НТФ–Mg* – 30 мг/л. а - без реагента, б - с реагентом

Исследования показали, что магниевые комплексные соединения с оксиэтилидендифосфоновой кислотой и нитрилотриметиленфосфоновой кислотой демонстрируют сопоставимую эффективность с аналогичными цинковыми комплексами в качестве ингибиторов коррозии и образования отложений стали. Это открывает перспективы для замены цинковых комплексонов на магниевые в различных водооборотных системах, включая системы охлаждения и теплоснабжения. Проведенные электрохимические испытания показали, что магниевые комплексоны, применяемые в соотношении металла к лиганду 1:2,5, не отличаются по эффективности от цинковых комплексонов. Более того, магниевые комплексоны являются более экологически безопасными, то является дополнительным преимуществом. Присутствие комплексонов приводит к снижению скорости коррозии стали с увеличением температуры. Этот эффект может быть объяснен увеличением скорости образования защитной пленки на поверхности стали в присутствии комплексонов при повышенных температурах.

3.4. Исследование предотвращения минеральных отложений в воде с Боголюбовского месторождения

С целью проверки достоверности полученных результатов проведены исследования магниевых комплексонов в качестве ингибиторов солеотложений и коррозии на модельной воде высокой минерализации, характерной для добычи и переработки нефти. В данном разделе представлены результаты испытаний на реальной воде, используемой при добыче нефти на ООО «Недра-К» (Боголюбовское месторождение).

На предприятии ООО «Недра-К» (Боголюбовское месторождение), на установке по транспортировке и разделению в системе «нефть-вода» образуются минеральные отложения, основным компонентом которых, по данным рентгенофазового анализа, является карбонат кальция (92%).

Необходимость очищения технологического оборудования возникает из-за образования минеральных отложений, которые требуют регулярной очистки несколько раз в месяц. Это в значительной степени зависит от состава используемой воды при добыче (см. табл. 3.15) и температурного режима при отделении нефти от воды. Основной компонент отложений – карбонат кальция (92%), а остальные вещества, включая нефтепродукты и примеси, не реагируют с растворителями.

Таблица 3.15 - Состав воды

Ион	Концентрация, мг/л
Na^+	38690
K^+	684
Ca^{2+}	7924
Mg^{2+}	1854
Cl^-	75143
SO_4^{2-}	1787
HCO_3^-	259,25

В первую очередь были исследованы способы удаления формирующихся отложений, а затем проведена стабилизационная обработка, чтобы минимизировать вероятность их образования.

После изучения состава отложений была рассмотрена возможность их растворения с помощью реагента "Растон", производимого компанией "Нитон" и соответствующего ТУ 2439-012-59945303-2009. Процесс растворения проводился при температуре 20 ± 1 °С с помещением образца отложений в пакет, имитирующий отложения на поверхности оборудования (см. рис. 3.19). Контроль за процессом растворения осуществлялся путем изменения общей кислотности согласно стандартной методике. Жидкую фазу отбирали с помощью ватного тампона, чтобы исключить попадание твердой фазы в анализируемый раствор.

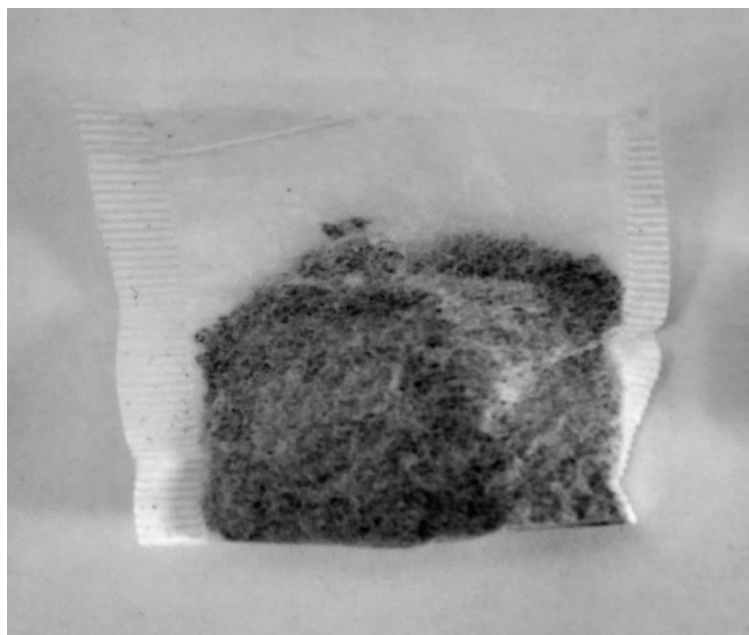


Рисунок 3.19 – Образец отложений

Экспериментальные данные изменения кислотности раствора в процессе растворения представлены в табл. 3.16.

Таблица 3.16 - Процесс растворения отложений

Т, мин	0	1,5	3	4,5	6	7,5	9	16	19,5	24	32	45	56
$C_{\text{раствор}}, \text{г-экв/л}$	1,3	1,28	1,24	1,2	1,07	1,05	0,99	0,88	0,8	0,7	0,53	0,42	0,22

$\lg \frac{C_{\text{ост}} - C_{\text{н}}}{C_{\text{ост}} - C_{\text{н}}} \cdot 10^{-2}$	0	0,81	2,48	4,22	10,40	11,43	14,69	21,39	27,00	35,22	54,21	73,24	
---	---	------	------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	--

Анализ данных в таблице 3.16 показывает, что процесс растворения происходит с низкой скоростью. Путем обработки экспериментальных данных с использованием кинетического уравнения для реакции I порядка была рассчитана константа скорости растворения (k), которая составляет $5 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹.

Важно отметить, что процесс растворения образцов отложений с "Растроном" характеризуется высокой "ёмкостью". Например, 1 г-экв общей кислотности "Растрона" способен растворить 55,2 г отложений, в то время как применение соляной кислоты для аналогичных целей дает возможность растворить только 25-30 г отложений. По нашему мнению, такое аномально высокая "ёмкость" "Растрона" объясняется образованием моно- и полиядерных кальциевых комплексов органофосфонатов, которые содержатся в данном реагенте.

Учитывая коррозионную агрессивность растворов «Растрон», в процессе промывки технологического оборудования, проведены исследования по подбору ингибитора коррозии. В качестве ингибитора коррозии использовали реагент «Нитон» (ТУ 2458-020-59945303-2014), основой которого является имидазолин. «Нитон» использовали в количестве 0,1 % от массы «Растрона». Добавление «Нитона» позволило снизить величину коррозии более чем в два раза (табл. 3.17).

Таблица 3.17 - Влияние ингибитора «Нитон» на ингибирование коррозии

Реагент	Скорость коррозии, мкм/год	Защитный эффект, %
Контроль (Растрон)	412±6	-
Ингибитор коррозии «Нитон»	194±4	51,3

Испытания по предотвращению минеральных отложений проводили на пластовой воде, состав которой приведен в табл. 3.15. Для стабилизационной обработки воды проведены исследования в динамических условиях в диапазоне температур 40-70°C (табл. 3.18).

В качестве ингибитора солеотложений использовали магниевый комплекс НТФ.

Таблица 3.18 - Влияние реагента НТФ-Mg на количество образующихся отложений

40 °С		70 °С	
Концентрация НТФ – Mg, мг/л	Защитный эффект, %	Концентрация НТФ – Mg, мг/л	Защитный эффект, %
3	73	3	60
5	85	10	75
10	95	20	90
20	95	40	90

Из данных, представленных в табл. 3.18 видно, что использование реагента *НТФ – Mg* позволяет снизить интенсивность образования отложений в указанном диапазоне температур в 5-10 раз при концентрации реагента 10-20 мг/л. Высокая концентрация реагента связана с дополнительным ингибированием коррозии (контрольный эксперимент 720 мкм/год), при концентрации 40 мг/л величина коррозии после 3ч экспозиции составляет 47 мкм/год.

Магниевый комплекс НТФ в диапазоне используемых концентраций не оказывает отрицательного влияния на скорость разделения в системе нефть-вода.

Выводы к Главе 3.

1. Установлено, что с увеличением количества функциональных групп в молекуле реагента (МИДФ-НТФ-ЭДФ) и длины углеводородного радикала,

соединяющего аминодиметиленфосфоновые группы (ЭДФ-ДФ-ГМДФ), растут кинетические параметры зародышеобразования и, соответственно, снижается расход реагента;

2. Синтезированы магниевые комплексоны на основе ОДФ, НДФ и ДДФ при мольных соотношениях $OF:Me = 4:1-2:1$. Установлено и экспериментально подтверждено, что магниевые комплексоны при мольных соотношениях $OF:Me = 2:1$ и $2,5:1$ являются наиболее эффективными ингибиторами коррозии и солеотложений, в диапазоне температур 20-90 °С, в водах различного минерального состава;

3. Установлено, что по своей эффективности магниевые комплексоны не уступают цинковым. В присутствии комплексонов, с ростом температуры, снижается величина коррозии. Это обусловлено образованием «защитной пленки» на поверхности металла;

4. Для предотвращения отложений на Боголюбовском месторождении рекомендована композиция на основе магниевого комплекса нитрилтриметиленфосфоновой кислоты в качестве ингибитора солеотложений и коррозии. Установлено, что предлагаемый реагент в температурном диапазоне 40-70°С позволяет снизить интенсивность отложений в 5-10 раз при его концентрации 10-20 мг/л. Используемый реагент не оказывает негативного влияния на скорость разделения в системе нефть-вода.

Представленные в данной главе результаты исследований опубликованы в [10-14, 17, 18, 70].

ГЛАВА 4. ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ КАК СПОСОБ ИНГИБИРОВАНИЯ КОРРОЗИИ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ЭНЕРГЕТИКЕ

Как уже указывалось в главе 3, целью сокращения водопотребления при создании ресурсосберегающих технологий и охраны окружающей среды современные тенденции в области водопользования предполагают наряду с предотвращением солеотложений уменьшение величины коррозии конструкционных сталей с использованием ингибиторов. Возможность их использования определяется как экономическими, так и экологическими аспектами.

В зависимости от условий эксплуатации, для ингибирования солеотложений расход реагентов составляет 1-5 мг/л, для ингибирования коррозии он увеличивается на порядок и составляет 10-100 мг/л обрабатываемой воды. При этом величина коррозии для конструкционных сталей снижается и составляет менее 100 мкм/год, допустимой по ГОСТу.

Однако наблюдаемый на практике защитный эффект нестабилен и непродолжителен по времени. Снижение величины коррозии ниже нормативных величин возможно при условии постоянного поддержания концентрации ингибитора на определенном уровне.

Сравнительно высокий расход реагента для ингибирования коррозии ограничивает возможности его применения в системах охлаждения промышленных предприятиях (средняя стоимость реагента отечественного производства составляет 120 тыс. рублей за тонну товарного продукта) и неприемлема для систем отопления и горячего водоснабжения, в которых вода должна соответствовать питьевому качеству.

Целью данной работы, учитывая возможный механизм ингибирования коррозии и заключающийся в электрофильном замещении металла в комплексонате катионами железа $MeLn^- + Fe^{2+} = FeLn^- + Me^{2+}$ с последующим связыванием катиона металла в гидроксид

$Me^{2+} + 2OH^{-} = Me(OH)_2$, является изучение возможности нанесения защитных покрытий на поверхности конструкционных сталей.

Защитные покрытия наносили на образцы, изготовленные из стали марки Ст3. Образцы представляют собой либо цилиндры высотой 40 мм, диаметр 6 мм, либо «таблетки» диаметром 6 мм и высотой 5 мм. Перед экспериментами их зачищали шлифовальной шкуркой различной зернистости, обезжировали этиловым спиртом и промывали. Исследования проводили при температуре 20 °С и перемешивании ($Re_{\text{г}} = 12500$) в воде, содержащей 250 мг/л. $CaCl_2$ и 0,1-1% НТФ–Mg (НТФ–Zn). Время экспозиции составляло 2-24 ч. Величину защитного покрытия определяли методом эллипсометрии (спектральный светодиодный эллипсометр SPEL-7LED).

Толщина покрытий составляла 30-450 нм в зависимости от экспериментальных условий. Подготовленные таким образом образцы помещали в ячейку для измерения скорости коррозии, в которой концентрации тех же комплексонатов составляла ≤ 5 мг/л.

Для контроля скорости коррозии использовали метод измерения линейного поляризационного сопротивления с помощью коррозиметра «Эксперт–004».

На рис. 4.1 представлено влияние продолжительности экспозиции (2-24 ч.) на толщину защитного покрытия в растворах НТФ–Mg и НТФ–Zn, концентрация по НТФ 200 мг/л).

На рис. 4.2 представлено влияние толщины покрытия на продолжительность защитного действия (НТФ–Mg).

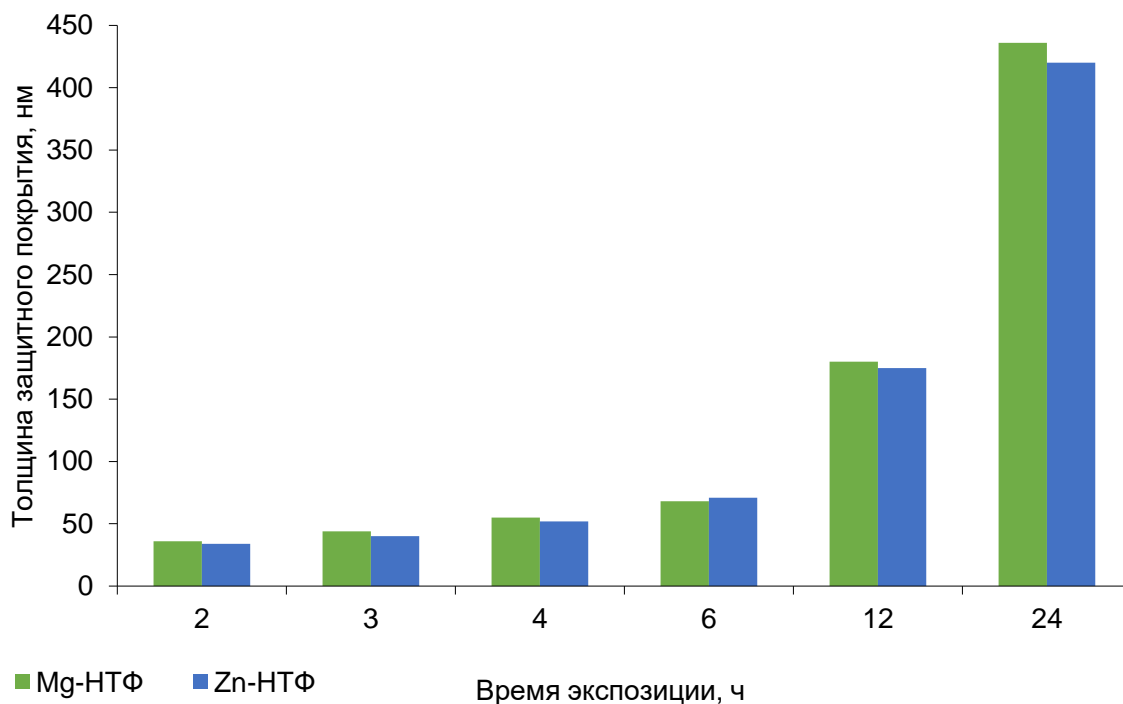


Рисунок 4.1 – Зависимость толщины покрытия от продолжительности экспозиции

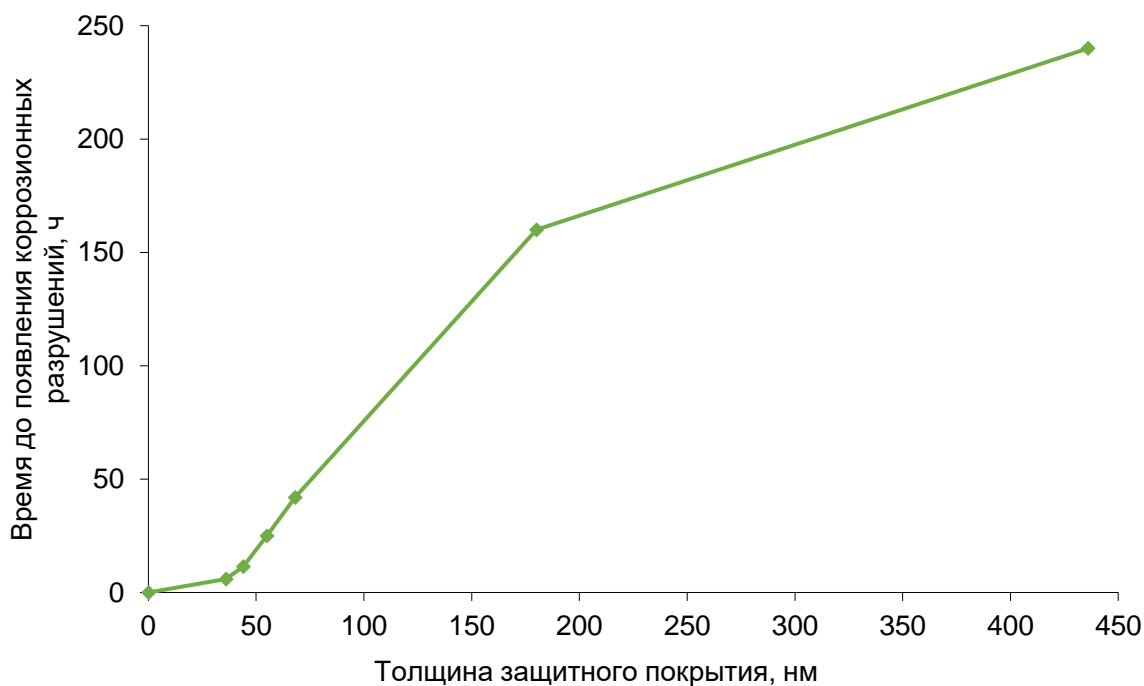


Рисунок 4.2– Влияние толщины покрытия на продолжительность защитного действия (НТФ – Mg)

Из данных представленных на рис. 4.1, 4.2 видно, что модификация стальной поверхности магниевыми (цинковыми) комплексонатами (рис. 4.3.)

обеспечивает заметный защитный эффект при ингибировании коррозии. Так, при толщине защитного покрытия более 60 нм, величина коррозии составляет 80 мкм/год. С ростом продолжительности обработки до 12-24 часов, толщина увеличивается до 175-420 нм, а скорость коррозии, соответственно, уменьшается до 1-22 мкм/год и эффективность защитного действия увеличивается до 42-240 часов.

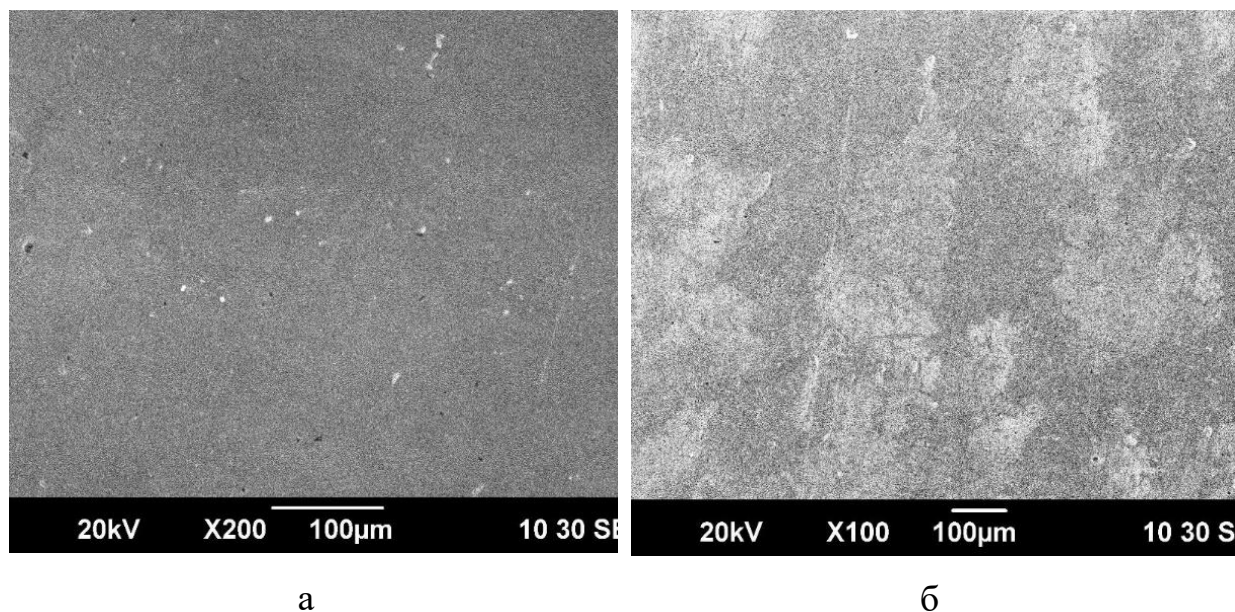


Рисунок 4.3 – Поверхность индикаторных электродов: а – без реагента, б – с реагентом *НТФ – Mg*, фотографии сделаны с помощью сканирующего электронного микроскопа СЭМ – HITACHI S3400N. Увеличение X100. Ускоряющее напряжение 20 kV

С ростом толщины защитного покрытия уменьшается величина коррозии и увеличивается продолжительность защитного последействия (время, в течение которого величина коррозии не превышает нормативной 100 мкм/год). Данные представлены на рис. 4.4.

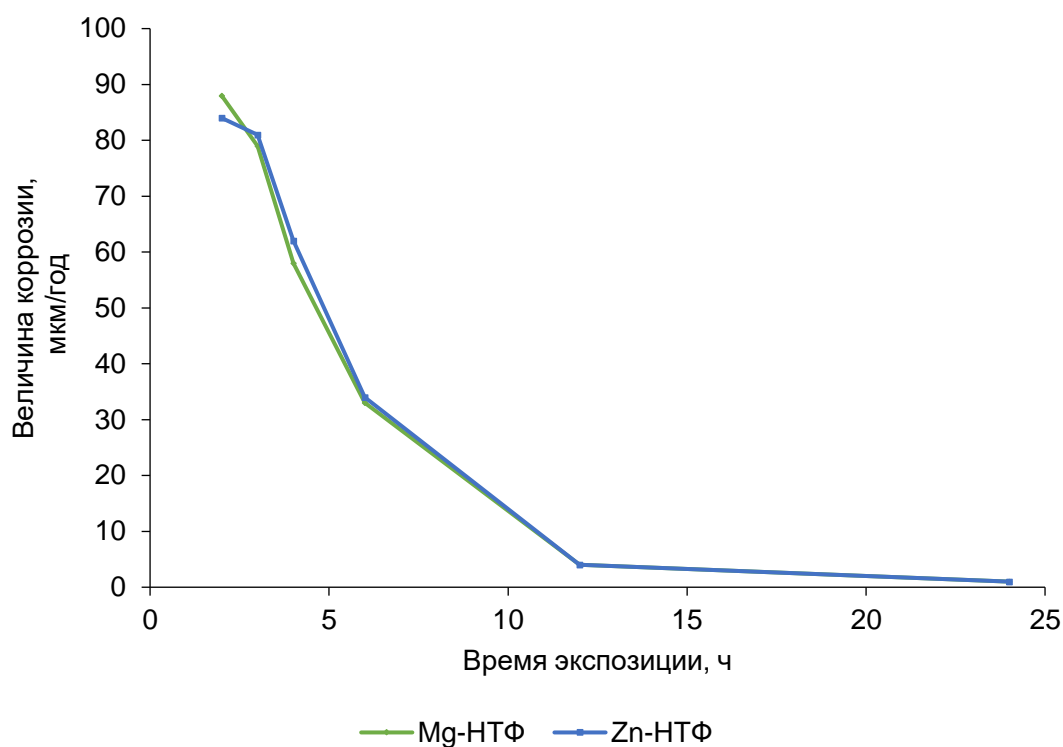


Рисунок 4.4 – Зависимость величины коррозии от продолжительности экспозиции

Анализ защитного покрытия (*НТФ–Mg*), выполненный на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo, показал содержание, %: *P* – 15,72; *Fe* – 14,52; *Mg* – 0,11, что соответствует малорастворимому комплексу *НТФ:Fe* = 1,5:1. При этом, по нашему мнению, первичный слой защитного покрытия составляют гидроксиды магния или цинка.

Для оценки возможности нанесения антикоррозионного покрытия на прокорродировавшую поверхность металла, использовали электроды из Ст3. с продуктами коррозии толщиной 0,1-0,2 мм. Перед нанесением защитного покрытия электроды опускали в 1-5% раствор фосфорной кислоты и выдерживались в течение 30-15 минут. Затем их промывали водой, для удаления кислоты. Смесь НТФ с ионами магния готовилась в виде 2,5%-10% (в пересчете на НТФ) и разбавляется водой источника водоснабжения (общая жесткость 6 мг-экв/л, щелочность 4 мг-экв/л). Этот состав соответствует средним показателям качества воды, используемой в системах охлаждения,

отопления, горячего водоснабжения до концентраций 75-250 мг/л по НТФ, в который погружают электроды.

В таблице 4.1 представлены некоторые данные по наращиванию защитного покрытия.

Таблица 4.1 – Влияние состава и экспозиции на толщину покрытия

NN п/п	Состав	Концентрация НТФ, мг/л	Концентрация металла, мг/л	Экспозиция, час	Толщина пленки, нм
1*	<i>НТФ – Mg</i>	150	5	8	65
2*		150	5	12	180
3*		150	5	24	385
4		75	3	24	17
5		100	3	24	23
6		200	6	2	37
7		200	2	12	42
8*	<i>НТФ – Zn</i>	150	13	8	64
9*		150	13	12	175
10*		150	13	24	390
11		75	8	24	19
12		100	8	24	25
13		200	6	12	45

*Образцы электродов, с продуктами коррозии (0,1-0,2 мм) предварительно обработанные фосфорной кислотой

Из данных представленных в табл. 4.1 видно, что толщина образующегося защитного покрытия зависит от состава раствора и времени экспозиции. С ростом концентрации НТФ до 200 мг/л, магния с 3 до 6 мг/л, цинка с 8 до 16 мг/л происходит увеличение толщины защитного покрытия

при одновременном снижении времени для ее увеличения. При концентрациях менее 100 мг/л НТФ, магния менее 3 мг/л (цинка менее 8 мг/л) толщина защитного покрытия составляет 17 нм и 25 нм, соответственно, при времени экспозиции 24 часа.

С ростом концентрации НТФ до 100 мг/л при той же концентрации магния и том же времени экспозиции, толщина защитного покрытия увеличивается до 23 нм (цинка до 25 нм). Заявляемыми условиями, обеспечивающими стабильный рост защитного покрытия, являются концентрации НТФ – 100-200 мг/л, магния 3-6 мг/л (цинка 8-16). При времени экспозиции более 8 часов, толщина пленки составляет 64-390 нм. Эти же условия являются оптимальными для образования защитной пленки на образцах стали с имеющимся на поверхности продуктом коррозии.

Раствор, в котором изучали величину скорости коррозии, меняли на свежеприготовленный, по истечению каждых 3 часов. Данные представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Влияние толщины пленки на ингибирование коррозии ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Re=12500$)

NN п/п	Состав	Концентрация НТФ, мг/л	Концентрация металла, мг/л	Толщина пленки, нм	Время обработки, час	Продолжительность защитного действия, час	Величина коррозии, мкм/год
	Контроль	-	-	-	-	-	251
1*	НТФ – Mg	150	5	65	8	>25	24
2*		150	5	180	12	>42	22
3*		150	5	385	24	>160	20
4		75	3	17	24	-	215
5		100	3	23	24	-	175
6		200	6	37	2	-	137
7		200	2	42	12	-	138
8*	НТФ – Zn	150	13	64	8	>25	26
9*		150	13	175	12	>42	22
10*		150	13	390	24	>160	17
11		75	8	19	24	-	210
12		100	8	25	24	-	173
13		200	16	39	2	-	115
14		200	6	45	12	-	112

*Образцы электродов, с продуктами коррозии (0,1-0,2 мм) предварительно обработанные фосфорной кислотой

Из данных, приведенных в таблице 4.2 видно, что образование защитного покрытия на поверхности стали приводит к снижению величины коррозии и увеличению продолжительности защитного действия. Снижение величины коррозии ниже нормативной величины (менее 100 мкм/год) зависит от состава раствора и продолжительности обработки, влияющих на толщину защитного покрытия. Так, при толщине защитного покрытия более 60 нм, скорость коррозии составляет 17-26 мкм/год. С ростом продолжительности обработки до 12-24 часов при оптимальном среднем составе раствора: НТФ - 150 мг/л, магний 5 мг/л, цинк 13 мг/л, толщина защитного слоя увеличивается до 385-390 нм, скорость коррозии уменьшается до 20 мкм/год и эффект защитного действия увеличивается до 42-160 часов.

В качестве примера, на рис. 4.5 представлена принципиальная схема получения защитного покрытия на внутренней поверхности водогрейных котлов, предназначенных для отопления и горячего водоснабжения жилых, производственных, сельскохозяйственных, административных зданий и сооружений.

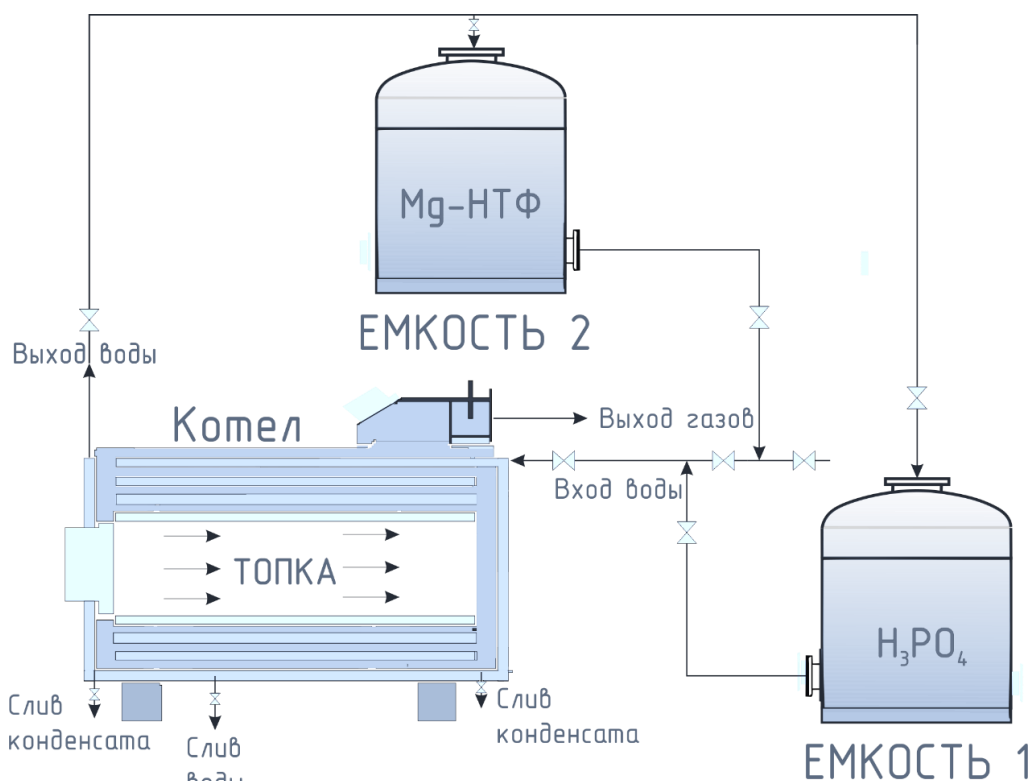
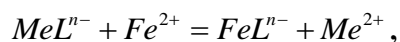


Рисунок 4.5 – Принципиальная схема получения защитного покрытия на внутренней поверхности водогрейных котлов

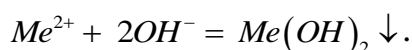
Полученные результаты подтверждают механизм защитного действия и эффективность антикоррозионной защиты поверхности металлов путем нанесения защитных покрытий. Определяющим фактором продолжительности защитного действия является толщина покрытия. Нанесение защитных покрытий позволит существенно снизить расход реагентов при ингибировании солеотложений и коррозии. Представленные данные подтверждают достижение технического результата по повышению эффективности антикоррозионной защиты поверхности металлов. Данный способ не требует повышенных энергозатрат, т.к. осуществляется при нормальных условиях, не требует специальных приемов обработки и может быть осуществлен по месту нахождения обрабатываемых деталей, вне зависимости от их габаритных размеров.

Выводы к Главе 4.

1. С учетом полученных экспериментальных данных, механизм образования защитной пленки происходит в результате электрофильного замещения металла в комплексонате катионами железа:



с последующим связыванием катиона металла в гидроксид:



где Me – Zn, Mg ; L – лиганд;

2. Образующая защитная пленка рентгеноаморфна, ее состав определен методом атомной абсорбции (атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo фирмы «Thermo Scientific»), который составил, %: P – 15,72 (в пересчете на НТФ – 50,54), Fe – 14,52, Mg, Zn – 0,11–0,13, что близко мольному соотношению $НТФ: Fe = 1,5:1$;

3. Для пролонгированного действия защитных пленок (минимальный срок службы 60 суток), их толщина не должна быть менее 100 нм. Толщина

определена эллипсометрическим методом на спектральном светодиодном эллипсометре SPEL-7LED (относительная погрешность 1 нм).

Представленные в данной главе результаты исследований опубликованы в [16, 44, 45].

ГЛАВА 5. ИСПЫТАНИЯ МАГНИЕВЫХ КОМПЛЕКСОНАТОВ НИТРИЛОТРИМЕТИЛЕНОФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Опытно-промышленные испытания магниевого комплексоната НТФ были проведены на ООО «Урал-сахар 1», в которой вода используется для собственных нужд, в т.ч. систем отопления и ГВС (температура подогрева не превышает 80°C). Также была проведена экспериментальная проверка реагента *НТФ – Mg* в качестве ингибитора коррозии и солеотложений для нужд котельной южной части г. Полевской.

5.1. Разработка технологии ингибирования коррозии и снижение минеральных отложений в тепловых сетях южной части г. Полевской

Исследование направлено на уменьшение образования отложений и коррозии путем использования ингибиторов на воде пруда машиностроительного завода в городе Полевской. Общая жесткость воды составляет 1,4 мг-экв/л, кальциевая жесткость - 0,85 мг-экв/л, а щелочность - 1,0 мг-экв/л.

Учитывая качество источника водопотребления, была проведена проверка возможности применения ингибиторов на основе ОФ при температуре 60-90 °С и концентрации НТФ 0,5 - 1,0 мг/л. Экспозиционное время составляло 180 минут. Результаты исследования представлены в таблицах 5.1 и 5.2.

Для предотвращения коррозии применяли смеси, включающие НТФ и ее комплексонаты с цинком и магнием. Составы получали, растворяя оксиды цинка и магния в 2,5% растворе НТФ, при мольном соотношении *НТФ:Me* – 2,5:1.

Таблица 5.1 - Ингибирование солеотложений

Реагент	Концентрация, мг/л	Температура, °С	Количество отложений, мг	Защитный эффект, %
Контроль	-	60	0,8	-
	-	70	1,1	-
	-	80	1,2	-
	-	90	1,6	-
<i>НТФ – Mg</i>	0,5	60	-	100
	0,5	70	-	100
<i>НТФ – Zn</i>	1,0	80	-	100
	1,0	90	-	100

Согласно таблице 5.1, можно заметить, что использование даже малых доз комплексонатов (0,5-1 мг/л) оказывает почти полное предупреждение процесса формирования осадка.

Таблица 5.2 - Ингибирование коррозии

Реагент	Температура, °С	Концентрация, мг/л	Скорость коррозии, мкм/год	Защитный эффект, %	
Контроль	60	-	304±3	-	
	70		323±6	-	
	80		393±6	-	
<i>НТФ – Mg</i>	60	10	154±4	50,00	
	70		163±6	50,00	
	80		193±4	51,28	
	60	15	73±2	76,67	
	70		76±3	78,13	
	80		94±3	76,92	
	70	17	44±4	87,50	
	60	20	13±5	96,67	
	70		13±4	96,88	
	80		22±7	94,87	
	<i>НТФ – Zn</i>	60	10	135±2	56,67
		70		139±1	59,38
80		143±2		64,10	
60		15	54±3	83,33	
70			58±4	84,38	
80			72±5	82,05	
60		20	15±3	96,67	
70			17±3	96,88	
80			20±2	94,87	

Из данных, представленных в таблице 5.2, можно сделать вывод о том, что применение смесей, содержащих и цинковые, и магниевые комплексоны, демонстрирует высокую эффективность в ингибировании коррозии. Это

проявляется в значительном сокращении величины коррозии, более чем в 10 раз, при концентрации ингибиторов 15 мг/л и более (в диапазоне температур от 60 до 80 °С). При этом содержание цинка и магния составляет 1,3 мг/л и 0,48 мг/л соответственно. Результаты, представленные на рисунке 5.1, могут служить непосредственным доказательством об образовании защитной пленки на поверхности металла.

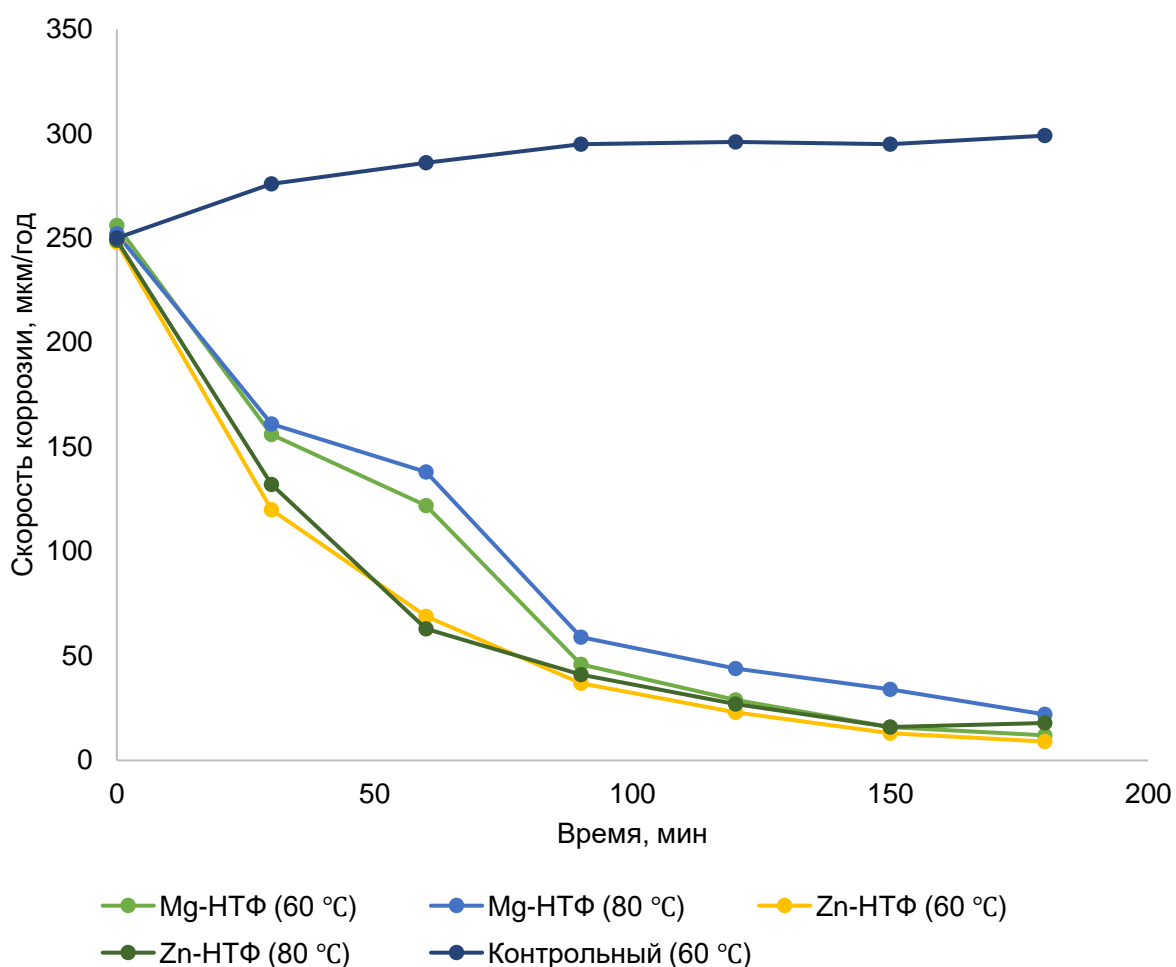


Рисунок 5.1 – Изменение величины коррозии. Концентрация реагентов – 20 мг/л.

Из представленных данных на рисунке 5.1 можно заметить, что защитная пленка на поверхности металла образуется быстрее у цинкового комплексоната - всего за первые 60 минут, в то время как у магниевого комплексоната этот процесс занимает 90 минут. Тем не менее, стоит отметить, что магниевый комплексонат, несмотря на более длительное время образования пленки, не уступает по своей эффективности цинковому. Об этом

свидетельствует также внешний вид электродов после экспозиции, что можно наблюдать на рисунке 5.2.

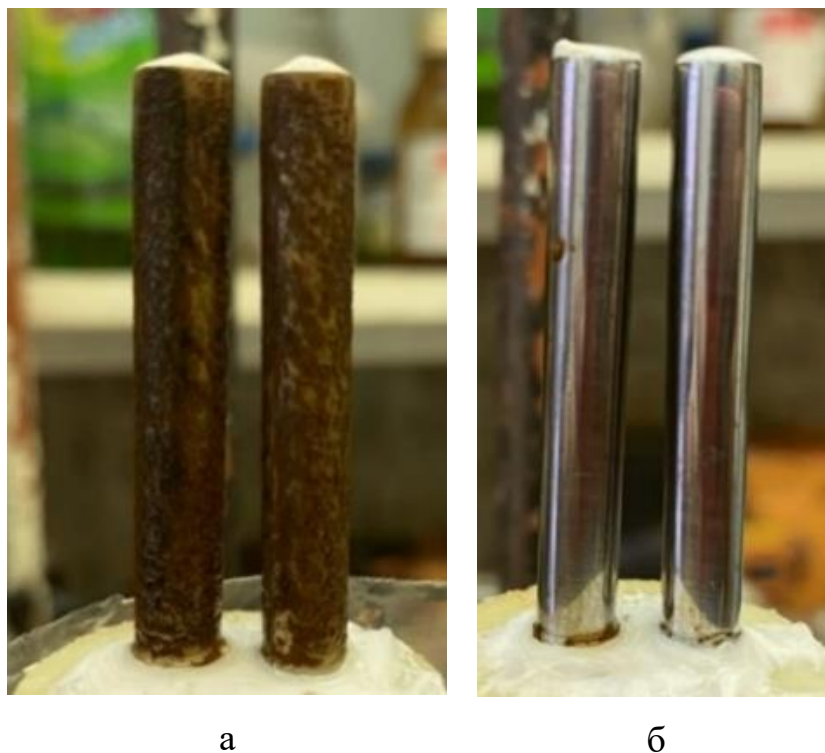


Рисунок 5.2 – Коррозия электродов. Температура 70 °С. Время экспозиции – 3 ч.
Концентрация *НТФ – Mg* – 20 мг/л. а - без реагента, б - с реагентом

С учетом полученных экспериментальных данных, в проект реконструкции котельной г. Полевского включена реагентная обработка воды с помощью магниевого комплексоната НТФ (принципиальная схема получения реагента представлена на рис. 5.3)

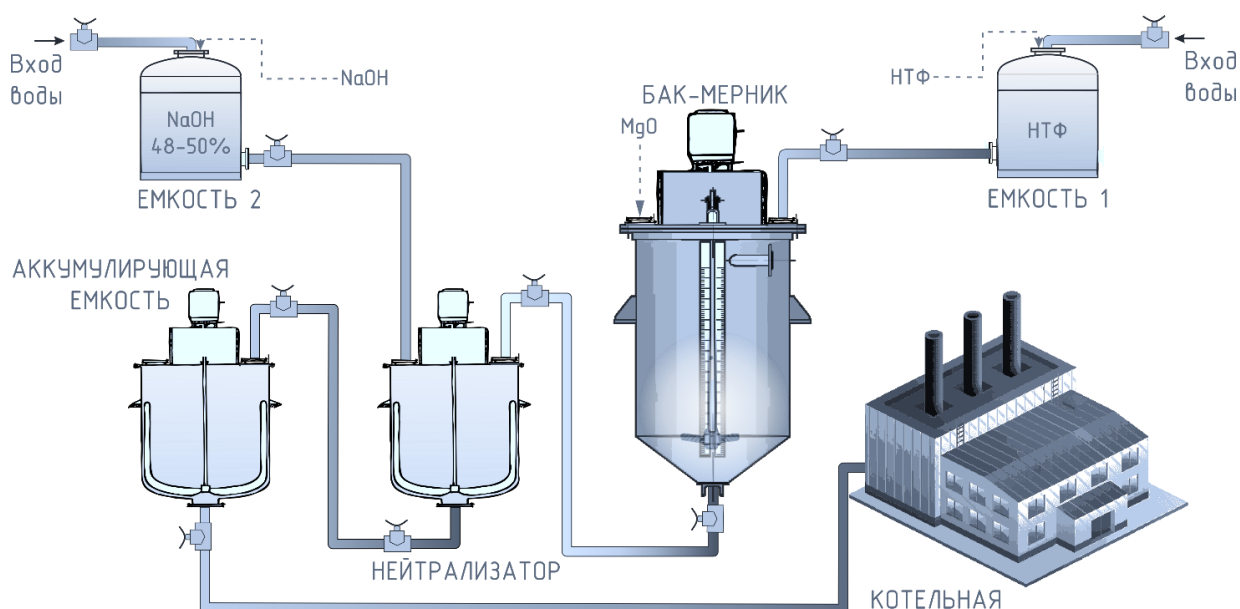


Рисунок 5.3 – Схема получения магниевого комплексоната НТФ для нужд котельной г. Полевской

Таким образом, результаты испытаний воды показали скорость коррозии стали на уровне 300-400 мкм/год при температурах 60-80 °С, что объясняется наличием кислорода в воде. Основываясь на проведенных на воде верхнего пруда г. Полевской лабораторных исследованиях, рекомендуется использовать композиции на основе магниевого комплексоната НТФ (*НТФ–Mg*) или цинкового *НТФ–Zn* в качестве универсального ингибитора осадкообразования и коррозии. Согласно полученным данным в лабораторных условиях, оптимальная концентрация *НТФ–Mg* или *НТФ–Zn* при температуре 60-80°С составит 20 мг/л. При такой концентрации наблюдается отсутствие осадкообразования, а скорость коррозии снижается до 10-20 мкм/год. Рекомендуется дозировать реагент *НТФ–Mg* (или *НТФ–Zn*) в подпиточную воду котельной с использованием перильстатического насоса-дозатора в автоматическом режиме. В процессе пуско-наладки необходимо контролировать содержание железа в сетевой воде и, при его повышении, временно корректировать дозу.

Акт внедрения в проект реконструкции котельной г. Полевского представлен в Приложении 3.

5.2 Разработка технологии ингибирования коррозии и солотложений для ООО «УРАЛ-сахар 1»

Испытания реагента *НТФ – Mg* были проведены на ООО «УРАЛ-сахар 1» в период с 17.10.2022-03.04.2023. ООО «УРАЛ-сахар 1» снабжает производственную компанию ООО «НоваКорм» технической водой, путем подачи ее из скважины. Вода используется для собственных нужд, в т.ч. систем отопления и ГВС (температура подогрева не превышает 80°C).

Ежегодные затраты на замену технологического оборудования составляют 184 тыс. рублей.

В ходе проведения испытаний осуществлялось определение электрохимической скорости коррозии методом измерения поляризационного сопротивления воды на приборе «Эксперт-004» по методике, описанной в главе 2. Подача ингибитора осуществлялась в накопительный резервуар при помощи насоса-дозатора DLX-MA/AD 02-10 (1-15/2-10/3-5).

В таблице 5.3 приведены показатели качества воды в период проведения испытаний. Результаты сравнительных испытаний представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.3 – Состав исходной воды

Наименование показателей качества	Проба исходной воды
Взвешенные вещества, мг/л	3,00
Железо общее, мг/л	0,58
Фосфаты, мг/л	<0,5
рН	7,12
Суммарное содержание сульфатов и хлоридов, мг/л	10,00
Жесткость общая, мг-экв/л	8,10
Жесткость кальциевая, мг-экв/л	6,80
Щелочность общая, мг-экв/л	5,30

Таблица 5.4 – Результаты сравнительных испытаний

Наименование реагента ингибитора	Дата	Концентрация реагента в системе по НТФ, г/м ³	Величина коррозии, мкм/год
Без реагента	17.10.2022	-	185
	18.10.2022		187
	19.10.2022		186
	20.10.2022		182
	21.10.2022		188
	21.10.2022		191
	24.10.2022		179
	25.10.2022		182
	26.10.2022		188
	27.10.2022		186
	28.10.2022		185
<i>НТФ – Zn</i>	31.11.2022	15	66
	01.11.2022		64
	02.11.2022		69
	03.11.2022		68
	10.11.2022		59
	17.11.2022		65
	24.11.2022		66
<i>НТФ – Mg</i>	01.12.2022	15	51
	03.12.2022		54
	13.12.2022		57
	21.12.2022		49
	22.12.2022		57
	25.12.2022		55
	28.12.2022		53
	09.01.2023	17	39
	10.01.2023		35
	13.01.2023		37
	18.01.2023		36
	25.01.2023		41
	02.02.2023	10	86
	04.02.2023		79
	09.02.2023		75
	13.02.2023		78
	17.02.2023		82
	24.02.2023		69
	27.02.2023		70
	28.02.2023	71	
	05.03.2023	12	67
	10.03.2023		64
	14.03.2023		65
17.03.2023	66		
24.03.2023	66		
29.03.2023	69		
02.04.2023	20	18	

На основании проведенных работ и результатов, представленных в таблице 5.4, сделаны следующие выводы:

1. Все, испытанные концентрации ингибитора позволяют снизить величину коррозии 185 мкм/год до 11-79 мкм/год при дозировке реагента 10-20 г/м³.
2. Магниевый комплексонат не уступает по эффективности ингибирования коррозии цинковому аналогу.

На основании проведенных испытаний принято решение об использовании реагента *НТФ – Mg*, для снижения коррозионного разрушения конструкционной стали. Выданы расчеты по расходу реагента *НТФ – Mg* для стабилизационных водооборотных систем, работающих на технической воде.

По результатам проверки и определения оптимальной концентрации реагента-ингибитора *НТФ – Mg* в эксплуатационных условиях установлены нормы по расходу реагентов, работающих на технической воде.

Оптимальный расход *НТФ – Mg* 60 г/м³ (товарного продукта) представлен в табл. 5.5.

Таблица 5.5 – Расход *НТФ – Mg*

Объем контура, м ³ /сут	<i>НТФ – Mg</i>
	Расход реагента в кг
20	1,2

Стоимость реагента «Mg-НТФ» составляет 120 тыс. руб/тонну (таблица 5.6).

Таблица 5.6 – Годовые затраты

Объем контура, м ³ /сут	Концентрация реагента <i>НТФ – Mg</i> г/м ³	Годовой расход реагента, тонн	Годовые затраты, тыс. руб	Годовые затраты на ремонт тех. оборудования, тыс. руб
20	60	0,438	52,56	184,00

Ежегодные затраты на нужды ООО «НоваКорм» составляют 184 тыс. руб. Экономический эффект от внедрения реагентной обработки воды

магниевым комплексом нитритотриметиленфосфоновой кислоты в производственных условиях подачи воды для нужд ООО «НовоКорм» составляет более 100 тыс. руб.

Подача ингибитора осуществлялась в аккумулирующую емкость при помощи насоса-дозатора (рис. 5.4).

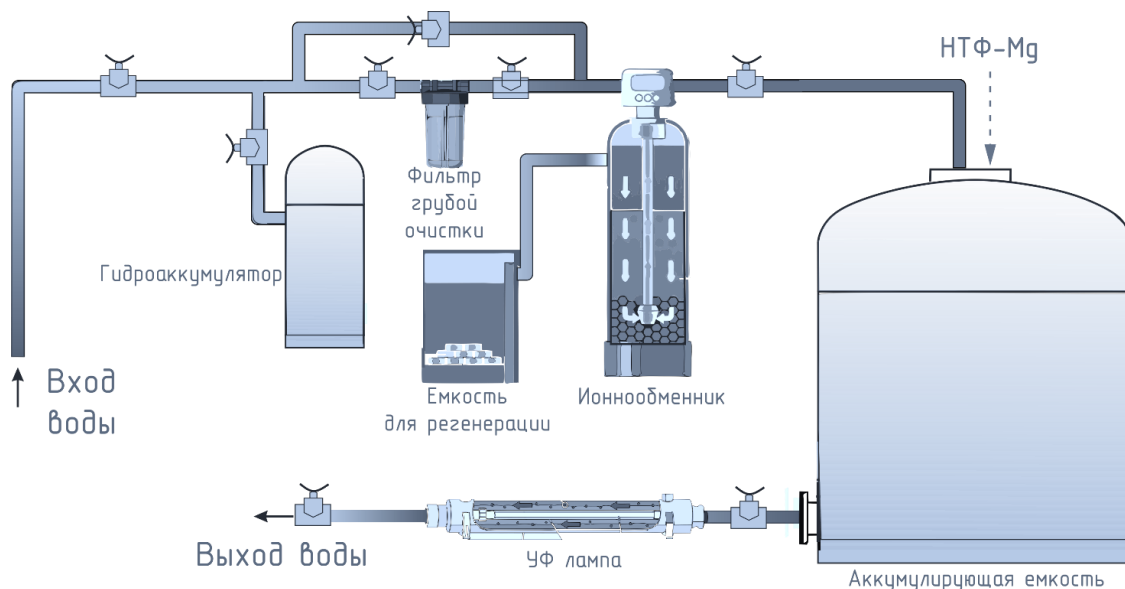


Рисунок 5.4 – Схема водоподготовки на предприятии ООО «Урал-сахар 1» с точкой ввода ингибитора

На основании выше представленных результатов промышленных испытаний, экономических расчетов, к внедрению рекомендован реагент *НТФ – Mg* (приложение 3).

Выводы к Главе 5.

1. Выданы рекомендации по применению в качестве универсального ингибитора солеотложений и коррозии композиции на основе магниевого и цинкового комплексоната НТФ в котельной г. Полевского, работающей на воде городского пруда;

2. Предложен и испытан в производственных условиях комплексный ингибитор солеотложений и коррозии на основе НТФ с магнием в технологических системах ООО «УРАЛ-сахар 1», что позволило существенно сократить эксплуатационные и капитальные затраты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги исследования:

1. Разработаны новые магниевые комплексные соединения на основе оксиэтилидендифосфоновой, нитрилотриметиленфосфоновой и диаминопропанолтетраметилфосфоновой кислот с различным мольным соотношением лигандов и металла. Полученные комплексоны обладают улучшенными свойствами и обеспечивают высокую эффективность в стабилизации воды в системах водопользования. На основе полученных данных, разработан новый состав композиции для стабилизационной обработки воды, предотвращающий образование отложений и коррозию (патент РФ № 2745822);

2. Установлено и экспериментально подтверждено, что магниевые комплексоны ОЭДФ, НТФ и ДПФ при мольных соотношениях $OF:Me = 2:1$ и $2,5:1$ являются универсальными и эффективными ингибиторами коррозии и солеотложений, в диапазоне температур 20-90 °С, в водах различного минерального состава;

3. Проведен сопоставительный анализ эффективности магниевых и цинковых комплексонов с учетом возможности образования защитной пленки. В данном анализе было учтено произведение растворимости соединений ($PP_{Zn(OH)_2} = 1,4 \cdot 10^{-17}$, $PP_{Mg(OH)_2} = 7,1 \cdot 10^{-12}$). Исследование показало, что формирование защитной пленки на поверхности металла позволяет сократить расход реагента при защите от коррозии конструкционной стали;

4. Образующая защитная пленка рентгеноаморфна, ее состав определен методом атомной абсорбции, который составил, %: $P - 15,72$ (в пересчете на НТФ – $50,54$), $Fe - 14,52$, $Mg, Zn - 0,11-0,13$, что близко мольному соотношению $HTF:Fe = 1,5:1$. Для пролонгированного действия защитных пленок (минимальный срок службы 60 суток), их толщина не должна быть менее 100 нм;

5. С целью снижения расхода реагентов, для ингибирования коррозии, предложено, на базе комплексонатов цинка и магния, предварительно создавать защитную пленку, обеспечивающую ингибирование коррозии ниже нормативных величин, при существенном снижении их расхода;

6. Предложен, испытан в производственных условиях комплексный ингибитор солейотложений и коррозии на основе НТФ с магнием. На основании полученных результатов, применение НТФ-Mg рекомендовано к внедрению в котельной г. Полевского (ООО «Полевская коммунальная компания Энерго») и для ООО «УРАЛ-сахар 1».

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Авторское свидетельство № 1726396 А1 СССР, МПК С02F 5/14, С23F 14/02. Способ приготовления раствора ингибитора: № 4748040: заявл. 11.10.1989: опубл. 15.04.1992 / В. Б. Шуб, Г. С. Пантелеят, Т. В. Жирова [и др.].
2. Ануфриев Н.Г. Универсальный коррозиметр для научных исследований и производственного контроля коррозии металлов и покрытий / Ануфриев Н. Г., Комарова Е. Е., Смирнова Н. Е. // Коррозия: материалы, защита. – 2004. – № 1. – С. 42-47.
3. Ахмедов Г.Я. К вопросу о влиянии теплопередачи на отложение твердой фазы карбоната кальция на теплообменной поверхности // Энергосбережение и водоподготовка. – 2011. – № 6(64). – С. 6-8.
4. Балабан-Ирменин Ю.В., Липовских В.М., Рубашов А.М. Защита от внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей. М.: Энергоатомиздат. – 1999. – С. 248.
5. Белоконова А.Ф. Опыт применения комплексного водного режима тепловых сетей // Энергетик. – 2000. – №3. – С. 34-35.
6. Ваньков А.Л. Исследование возможности использования органофосфонатов и продуктов их термолитиза в водоподготовке промышленных предприятий // автореферат дис. кандидата технических наук. 11.00.11 / Ур. гос. лесотехн. акад. – Екатеринбург – 2000. – С. 16.
7. Высоцкий С.П. Выбор альтернативных решений для подготовки воды для подпитки тепловых сетей / С.П. Высоцкий, С.Е. Гулько // Энергосбережение и водоподготовка. – 2016. – № 4(102). – С. 3-8.
8. Гарифуллин Ф.С. Изучение условий образования и зон отложения комплексных осадков в добывающих скважинах / Ф.С. Гарифуллин, Р.Ф. Габдуллин // Разработка и эксплуатация нефтяных месторождений: Сб. науч. тр. Уфа: Изд-во УГНТУ. – 1999. – С. 33-38.

9. Дрикер Б.Н. Ингибиторы многоцелевого назначения для систем обратного водоснабжения / Б. Н. Дрикер, С. А. Тарасова, А. Г. Тарантаев // Экология и промышленность. – 2012. – № 3(32). – С. 48-55.
10. Дрикер Б.Н. Использование композиций магниевых комплексонов НТФ в качестве ингибиторов коррозии и солеотложений / Б.Н. Дрикер, А.А. Протазанов, Н.Н. Стягов, П.С. Елгин // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2021. – № 6(162). – С. 50-52.
11. Дрикер Б.Н. Комплексный ингибитор солеотложений, коррозии и биообрастаний на основе органических фосфонатов / Б.Н. Дрикер, С.А. Тарасова, А.Н. Обожин и др. // Энергосбережение и водоподготовка. – 2010. – № 1(63). – С. 4-6.
12. Дрикер Б.Н., Протазанов А.А. Комплексоны щелочноземельных металлов – ингибиторы солеотложений и коррозии // Чистая вода России – 2019: Материалы XV международного научно-практического симпозиума, Екатеринбург, 23–27 сентября 2019 года. – 2019. – С. 428-434.
13. Дрикер Б.Н., Протазанов А.А., Пантюхин С.В. Водоподготовка при добыче нефти на Боголюбовском месторождении // Энергосбережение и водоподготовка. - 2020. - № 4 (126). - С. 4-6.
14. Дрикер Б.Н., Протазанов А.А., Цирульникова Н.В. Ингибитор многоцелевого назначения для систем водопотребления // Энергосбережение и водоподготовка. – 2020. – №. 6. – С. 13-17.
15. Дрикер Б.Н. Предотвращение минеральных отложений и коррозии металла в системах водного хозяйства с использованием фосфорсодержащих комплексонов. Докторская диссертация. М., МХТИ им. Д.И. Менделеева, – 1991. – С. 459.
16. Дрикер Б.Н., Цирульникова Н.В., Протазанов А.А., Стягов Н.Н. Защитные покрытия как способ ингибирования коррозии в промышленности и энергетике // Энергосбережение и водоподготовка. – 2023. – № 2(142). – С. 4-6.

17. Дрикер Б.Н., Цирульникова Н.В., Протазанов А.А., Стягов Н.Н. Ингибиторы солеотложений и коррозии на основе органофосфонатов // Практика противокоррозионной защиты. – 2022. – Т. 27, № 4. – С. 26-35.
18. Дрикер Б.Н., Протазанов А.А., Цирульникова Н.В., Горбатенко Ю.А. Ингибирование коррозии конструкционных сталей (Ст3) // Практика противокоррозионной защиты. - 2020. - Т. 25, № 4. - С. 40-47.
19. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов // Химия. – 1988. – С. 544.
20. Жаданов Б.В., Полякова И.А., Рыков С.В. и др. Термическая устойчивость ОЭДФ и некоторых ее соединений в водных растворах. // Тезисы докладов. Первое Всесоюзное совещание по химии и применению комплексонов и комплексонатов металлов. М. –1978. – С. 15.
21. Жаданов Б.В., Полякова И.А., Рыков С.В. и др. Термическая устойчивость НТФ и некоторых ее соединений в водных растворах. // Тезисы докладов. Первое Всесоюзное совещание по химии и применению комплексонов и комплексонатов металлов. М. – 1978. – С. 14.
22. Зарцын И.Д., Щукин В.Б., Шихалиев Х.С. Формирование ультратонких защитных покрытий на низкоуглеродистой стали в системе боратный буфер-додецилфосфоновая кислота. // Коррозия: материалы и защита. – 2010. - №1. – С. 20-26.
23. Зинченко Г.В., Кузнецов Ю.И. Влияние окислителей на эффективность оксиэтилидендифосфоната цинка при защите низкоуглеродистой стали от водной коррозии // Защита металлов. – 2005. – Т. 41. – № 2. – С. 182.
24. Кабачник М.И., Медведь Т.Я., Дятлова Н.М., Рудомино М.В. Фосфорорганические комплексоны // Успехи химии. – 1974. – Т. 43. – вып. 9. – С. 1554-1574.

25. Каменецкий Б.Я. Образование отложений сульфата кальция на теплообменной поверхности // Атомная энергия. – 2013. – Т. 114. – № 2. – С. 115-116.
26. Кащавцев В.Е. Предотвращение и удаление солеотложений при добыче нефти. Учебное пособие – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. – 2002. – С. 140.
27. Кащавцев В.Е. Роль пластовых вод в процессе осадкообразования солей при добыче нефти // Нефть, газ и бизнес. – 2004. – № 1. – С. 42-45.
28. Козлова О. Г. Рост и морфология кристаллов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: МГУ, 1980. 357 с.
29. Количественный анализ и подтверждение вклада сульфата кальция в эквивалентную плотность отложения солей 06.14-19Г.157 // РЖ 19ГД. Аналитическая химия. Оборудование лабораторий. – 2006. – № 14.
30. Контроль отложений карбоната кальция в циркуляционных системах охлаждения 06.20-19И.301 // РЖ 19И. Общие вопросы химической технологии. – 2006. – № 20.
31. Крицкий В.Г. Влияние эксплуатационных и водно-химических параметров на отложения продуктов коррозии на тепловыделяющих сборках АЭС с ВВЭР / В.Г. Крицкий, И.Г. Березина, Ю.А. Родионов, А.В. Гаврилов // Теплоэнергетика. – 2011. – № 7. – С. 7-12.
32. Кузнецов Ю.И. Органические ингибиторы коррозии металлов в нейтральных водных растворах. // В кн.: Итоги науки и техники. Серия: Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ. – 1978. – Т. 7. С. 158-204.
33. Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П. Эллипсометрические исследования адсорбции органических анионов на железе из водных растворов // Электрохимия. – 2006. – Т. 42. – № 10. – С.1224-1229.
34. Кузнецов Ю.И., Олейник С.В., Андреев Н.Н., Докл. АН СССР. –1984. – Т. 277, 4. – С. 906.

35. Кузнецов Ю.И., Раскольников А.Ф. Ингибирование коррозии железа нитрилтриметилфосфонатными комплексами // Защита металлов. – 1992. – Том. 28. – № 2. – С. 249-256.
36. Кузнецов Ю.И., Раскольников А.Ф. Роль природы лиганда в ингибировании коррозии металлов фосфонатами // Защита металлов. – 1992. – Т. 28. – № 5. – С. 707-724.
37. Кузнецов Ю.И., Трунов Е.А., Розенфельд И.Л., Белик Р.Ф., Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. РНТС ВНИИОЭНГ. – 1981. – № 2, С. 6-8.
38. Кузнецов Ю.И., Чиркунов А.А., Филиппов И.А. О влиянии модификации поверхности стали оксиэтилидендифосфонатом цинка на пассивацию ее растворами некоторых ингибиторов // Электрохимия. – 2013. – Т.49. – № 12. – С. 1235–1242.
39. Линников О.Д. Изучение возможности использования реагента КИСК-1 в качестве ингибитора коррозии и солеотложений / О.Д. Линников, Б.Н. Дрикер, А.Г. Тарантаев, А.И. Мурашова // Практика противокоррозионной защиты. – 2015. – № 1(75). – С. 45-50.
40. Михайлов А.А., Панченко Ю.М., Кузнецов Ю.И. Атмосферная коррозия и защита металлов. Тамбов: Изд-во Першина. – 2016. – С. 555.
41. Михалев А.С., Дрикер Б.Н., Мазаник В.Н. Предотвращение отложений в оборотной системе охлаждения Кировградской обогатительной фабрики // Цветные металлы. – 1977. – №3. – С. 83-85.
42. Нудель В.С. Современное решение проблем коррозии на предприятиях металлургической отрасли // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2008. – № 7(1303). – С. 42-45.
43. Олиференко Г.Л. Проблема коррозии технологического оборудования на предприятиях по химической переработке древесины (обзор) / Г. Л. Олиференко, А. Н. Иванкин, А. В. Устюгов, А. Н. Зарубина // Лесной вестник. Forestry Bulletin. – 2021. – Т. 25. – № 3. – С. 142-151.

44. Патент № 2133751 С1 Российская Федерация, МПК С07F 9/38. способ получения ингибитора отложений минеральных солей : № 98102893/04 : заявл. 17.02.1998 : опубл. 27.07.1999 / Н. В. Цирульникова, Б. Н. Дрикер, М. В. Рудомино [и др.].
45. Патент № 2784714 С1 Российская Федерация, МПК С23F 15/00, С23F 11/167. Способ предотвращения коррозии металла в водных растворах : № 2021132390 : заявл. 09.11.2021 : опубл. 29.11.2022 / Б. Н. Дрикер, Н. В. Цирульникова, А. А. Протазанов [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Уральский государственный лесотехнический университет".
46. Патент № 2775595 С1 Российская Федерация, МПК С23F 15/00. Способ предотвращения коррозии металла в водных растворах : № 2021132389 : заявл. 09.11.2021 : опубл. 05.07.2022 / Б. Н. Дрикер, Н. В. Цирульникова, А. А. Протазанов [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Уральский государственный лесотехнический университет".
47. Патент № 2329270 С1 Российская Федерация, МПК С07F 9/38. способ получения ингибитора отложений минеральных солей : № 2007104164/04 : заявл. 02.02.2007 : опубл. 20.07.2008 / Н. В. Цирульникова, Т. С. Фетисова, Б. Н. Дрикер [и др.].
48. Патент №2108408 РФ, МПК С23F11/14. Способ получения ингибитора коррозии металлов / В.П. Томин, А.Ф. Бабилов, Н.А. Корчевин, Е.М. Колыванова, В.Г. Комаров. – № 96104284/02; заявл. 04.03.96; опубл. 10.04.98.
49. Патент №2198852 РФ. Ингибитор солеотложений эффективный против карбонатных, сульфатных и железистоокисных отложений / В.Н. Дружинин, В.А. Чигаленко и др. Опубл. 20.02.03.

50. Патент №2279455 РФ, МПК C09D5/08, C09D201/00, C09D5/10. Применение MoO₃ в качестве ингибитора коррозии и композиции для покрытия, содержащие такой ингибитор коррозии / Э. Маз, К. Мокри, Б. Миллэ, А. Ф. И. Эспиноза. – № 2003117443/04; заявл. 12.11.01; опубл. 10.07.06.
51. Патент №2347852 РФ, МПК C23F11/04. Способ получения ингибиторов кислотной коррозии / Р.Н. Загидуллин, Г.И. Ахмадеева, М.М. – № 2007108851/02; заявл. 09.03.07; опубл. 27.02.09.
52. Патент №2358036 РФ, МПК C23F11/00, C09D5/08. Способ защиты от коррозии металлических поверхностей ингибированными полимерными композициями и микрокапсулы с ингибитором коррозии (варианты) / В.А. Головин, А.Б. Ильин, В.Т. Кузнец, А.Р. Вартапетян. – № 2007148024/02; заявл. 25.12.07; опубл. 10.06.09.
53. Патент №2580685 РФ, МПК C02F5/04, C23F11/173. Ингибитор коррозии и солеотложений / В.М. Бусыгин, Д.Р. Шамсин, И.Ф. Шавалиев, Д.Х. Сафин, Д.И. Хасанова. – № 2014127411/05; заявл. 04.07.14; опубл. 10.02.16.
54. Патент №2609122 РФ, МПК C23F11/14. Способ получения основ ингибиторов коррозии пролонгированного действия для защиты технологического оборудования (варианты) / Р.В. Палей, Е.Н. Зайков, А.А. Никитин. – № 2015128465; заявл. 13.07.15; опубл. 30.01.17.
55. Патент №2659055 РФ, МПК C09K8/528, C23F11/10. Способ получения и применения длительно действующих реагентов для защиты добывающих нефтяных скважин и сопряженного технологического оборудования от коррозии и солеотложения / Р.В. Палей, Р.Н. Костромин. – № 2017133437; заявл. 25.09.17; опубл. 27.06.18.
56. Патент №2695717 РФ, МПК C23F11/167, C23C22/62. Способ нанесения защитного противокоррозионного покрытия на стальные изделия и реагент для осуществления вышеуказанного способа / Ф. Ф. Чаусов, Н.

- В. Ломова, С. М. Решетников, Ф. З. Гильмутдинов. – № 2017141891; заявл. 30.11.17; опубл. 25.07.19.
57. Патент №2702542 РФ, МПК C23F11/167, C02F5/04. Ингибитор коррозии и накипеобразования для применения в системах оборотного охлаждения электростанций или других промышленных предприятий / Е.Ф. Нартя, В.И. Козловский, В.В. Козловский. – № 2019120629; заявл. 02.07.19; опубл. 08.10.19.
58. Патент №2754327 РФ, МПК C23F11/14. Способ получения ингибиторов коррозии на основе пентаэтиленгексаминов для нефтепромысловых, минерализованных и сероводородсодержащих сред / Р.Н. Загидуллин, А.Г. Мустафин, В.А. Идрисова и др. – № 2020141223; заявл. 14.12.20; опубл. 01.09.21.
59. Патент №2756210 РФ, МПК C23F11/14. Способ получения ингибитора коррозии на основе полипропиленполиамиона и карбоновой кислоты для нефтепромысловых, минерализованных и сероводородсодержащих сред / Р.Н. Загидуллин, А.Г. Мустафин, К.Г. Хусаинова, Т.Т. Садыков. – № 2020141216; заявл. 14.12.20; опубл. 28.09.21.
60. Патент Германии №10010355. Verfahren zum Aufbringen eines Phosphatüberzuges und Verwendung der derart phosphatieren Metallteile. (Способ нанесения фосфатного покрытия и применение этого способа для фосфатирования металлических деталей) / Bittner K., Kolberg T., Wietzoreck H. - МПК B05D 3/10; C23C 22/18; C23C 22/73, опубл. 13.09.2001.
61. Первов А.Г. Изучение механизма образования кристаллических отложений в мембранных аппаратах и роли ингибиторов для предотвращения этого процесса / А.Г. Первов, А.П. Андрианов, В.А. Головесов, М.Н. Данилычева // Мембраны и мембранные технологии. – 2019. – Т. 9. – № 6. – С. 430-444.

- 62.Потапов С.А. Опыт ингибирования коррозии в недеаэрированной воде систем теплоснабжения // Новости теплоснабжения. 2003. № 10 (38). С. 50-53.
- 63.Рейзин Б.Л., Стрижевский И.В., Сазонов Р.П. Защита систем горячего водоснабжения от коррозии. М.: Энергоатомиздат. – 1999. – С. 248.
- 64.Рудакова Г.Я., Ларченко В.Е., Цирульникова Н.В. // Тез. конф. «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования» М.: ИРЕА. – 2003. С. 11-19.
- 65.Рудомино М.В., Кабачник М.И., Дятлова Н.М. О некоторых особенностях комплексообразования фосфорорганических комплексонов // ДАН СССР. – 1965. – Т.161. – С. 607-610.
- 66.Рудомино М.В., Кабачник М.И., Дятлова Н.М. Фосфорорганические комплексоны // Успехи химии. – 1968. – Т.37. – С. 1161-1215.
- 67.Тарасова С.А. Предотвращение солеотложений, коррозии и биообрастаний в системах оборотного водоснабжения: специальность 05.23.04 "Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны водных ресурсов": диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Тарасова Светлана Анатольевна. – Самара. – 2012. – С. 193.
- 68.Темердашев З.А. Реализация экологически обоснованного способа удаления труднорастворимых отложений в паровых котлах / З.А. Темердашев, А.М. Васильев, Л.В. Васильева // Экология и промышленность России. – 2017. – Т. 21. – № 8. – С. 33-37.
- 69.Хормали А. Исследование отложения карбоната кальция и сульфата бария при наличии ингибитора парафина / А. Хормали, Д.Г. Петраков // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2015. – № 12. – С. 39-41.
- 70.Цирульникова Н.В., Дриккер Б.Н., Фетисова Т.С., Протазанов А.А., Кузнецов Ю.И. 1,3-диамино-2- гидроксипропанметилфосфоновые кислоты - синергетические добавки в композицию для ингибирования

- коррозии металлов и солеотложений в системах водопользования // Коррозия: материалы, защита. - 2019, № 11. - С. 26-31.
71. Хормали А. Комплексная технология предотвращения отложений неорганических солей при добыче нефти / А. Хормали, Д.Г. Петраков // Территория Нефтегаз. – 2017. – № 10. – С. 50-55.
72. Чаусов Ф.Ф. Адсорбция моногидро-нитрило-трис-метилефосфонато-гидроксиламинато-нитрозилмолибдатного комплекса на поверхности стали и его термохимическое поведение в изолированном состоянии и в адсорбированных слоях / Ф. Ф. Чаусов, Н. В. Ломова, Н. Ю. Исупов и др. // Координационная химия. – 2018. – Т. 44, № 5. – С. 340-344.
73. Чаусов Ф.Ф. Новый эффективный способ защиты теплопередающего оборудования от солеотложений // Тяжелое машиностроение. – 2007. – № 9. – С. 5-8.
74. Чиркунов А.А. О влиянии модификации поверхности стали цинковыми комплексами фосфоновых кислот на эффективность ее пассивации органическими ингибиторами / А.А. Чиркунов, Д.О. Чугунов, Г.В. Редькина, Ю.И. Кузнецов // Электрохимия. – 2019. – Т. 55. – № 2. – С. 214-221.
75. Чиркунов А.А., Филиппов И.А., Кузнецов Ю.И. Влияние оксиэтилидендифосфоната меди на пассивацию низкоуглеродистой стали органическими ингибиторами // Коррозия: материалы, защита. – 2013. – № 7. – С. 29-34.
76. Чугунов Д.О. Пассивация низкоуглеродистой стали с предварительной модификацией её поверхности цинковым комплексом аминотриметилефосфоновой кислоты / Д. О. Чугунов, А.А. Чиркунов, Ю.И. Кузнецов // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32. – № 13 (209). – С. 93-95.
77. Шангараева Л.А. Особенности процесса отложений сульфата бария в скважинном оборудовании с участием активных органических

- соединений нефти / Л.А. Шангараева, А.В. Петухов // Инженер-нефтяник. – 2012. – № 4. – С. 13-15.
78. Abdel-Aal N., Sawada K. Inhibition of adhesion and precipitation of CaCO_3 by aminopolyphosphonate // *J. Cryst. Growth*, 256 (2003), pp. 188-200. 13
79. Al-Roomi Y.M., Hussain K.F. and Al-Rifaie M., Performance of inhibitors on CaCO_3 scale deposition in stainless steel & copper pipe surface // *Desalination*. – 2015. 375: – p. 138-148.
80. Amar H., Benzakour J., Derja A., Villemin D., Moreau B. A corrosion inhibition study of iron by phosphonic acids in sodium chloride solution // *J. Elec. Anal. Chem.*, 558 (2003), pp. 131-139.
81. Amar H., Benzakour J., Deja A., Villemin D., Moreau B., Braisaz T., Tounsi A. Synergistic corrosion inhibition study of Armco iron in sodium chloride by piperidin-1-yl-phosphonic acid– Zn^{2+} system // *Corros.Sci.*, 50 (2008), p. 124.
82. Amjad Z. Importance of Calcium-Based Scales in Kidney Stone in: Z. Amjad, K.D. Demadis (Eds.) // *Mineral Scales and Deposits: Scientific and Technological Approaches*. – 2015. – Pp.393–416.
83. Amjad Z., Demadis K.D. *Mineral Scales and Deposits // Scientific and Technological Approaches Elsevier*. – 2015.
84. Andijani I., Turgoose S. Studies on corrosion of carbon steel in deaerated saline solutions in presence of scale inhibitor // *Desalination*, 123 (1999), pp. 223-231.
85. Ansari K.R., Quraishi M.A., Singh A. Schiff's base of pyridyl substituted triazoles as new and effective corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution // *Corros. Sci.* – 2014. – P. 5-15.
86. Appa Rao B.V., Srinivasa Rao S. Electrochemical and surface analytical studies of synergistic effect of phosphonate, Zn^{2+} and ascorbate in corrosion control of carbon steel // *Mater. Corros.*, 61 (2010), pp. 285-301.
87. Appa Rao B.V., Venkateswara Rao M., Srinivasa Rao S., Sreedhar B. Tungstate as a synergist to phosphonate-based formulation for corrosion

- control of carbon steel in nearly neutral aqueous environment // *J. Chem. Sci.*, 122 (2010), pp. 639-649.
88. Appa Rao B.V., Venkateswara Rao M., Srinivasa Rao S., Sreedhar B. Tungstate as a synergist to phosphonate-based formulation for corrosion control of carbon steel in nearly neutral aqueous environment // *Journal of Chemical Sciences*, 122 (2010), pp. 639-649.
89. Awad H.S. Surface examination and analysis of steel inhibited by 1-hydroxyethylidene 1,1-diphosphonic acid in presence of zinc ions // *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 40 (2005), pp. 57-64.
90. Awad H.S. The effect of zinc-to-HEDP molar ratio on the effectiveness of zinc-1, hydroxyethylidene-1,1 diphosphonic acid in inhibiting corrosion of carbon steel in neutral solutions // *Anti-Corrosion Methods and Materials*. – 2005. – V. 52. – № 1. – P. 22-28.
91. Azzouzi E.M., Aouniti A., Tighadouin S., H. Elmsellem, S. Radi, B. Hammouti, E.A. Assyry, F. Bentiss, A. Zarrouk Some hydrazine derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1.0M HCl: weight loss, Q12 electrochemical, SEM and theoretical studies // *J. Mol. Liq.* – 2016. – P. 633-641.
92. Bai W., Yu J.M., Yang Y. Effect of CO₂ Saturation on the Corrosion Behaviour of AZ31B Magnesium Alloy in Na₃PO₄ Solutions // *Int J Electrochem. Sci.* – 2013. – P. 3441-3453.
93. Boerlage S.F.E., Kennedy M.D., Bremere I., Witkamp G.J., van der Hoek J.P., Schippers J.C. Stable barium sulphate supersaturation in reverse osmosis // *J. Membr. Sci.*, 179 (2000), pp. 53-68.
94. Boerlage S.F.E., Kennedy M.D., Bremere I., Witkamp G.J., Van der Hoek J.P., Schippers J.C. The scaling potential of barium sulphate in reverse osmosis systems // *J. Membr. Sci.*, 197 (2002), pp. 251-268.
95. Bosence D.W.J. et. Al. Carbonate build-ups in lacustrine, hydrothermal and fluvial settings: comparing depositional geometry, fabric types and geochemical signatures, K.A. Gibbons, D.P. Le Heron, W.A. Morgan, T.

- Pritchard, B.A. Vining (Eds.), *Microbial Carbonates in Space and Time: Implications for Global Exploration and Production*, 418, Geological Society of London Special Publications (2015), pp. 17-68.
96. Chen T.; Song L.; Zhang X.; Yang Y.; Fan H.; Pan B. A Review of Mineral and Rock Wettability Changes Induced by Reaction: Implications for CO₂ Storage in Saline Reservoirs // *Energies* – 2023. – N. 16. – P. 3484.
97. Chesters S.P. Innovations in the inhibition and cleaning of reverse osmosis membrane scaling and fouling // *Desalination*, 238 (2009), pp. 22-29.
98. Cui C., Zhang S. Synthesis, scale inhibition and dispersion performance evaluation of the environmentally benign additive IA–AMPS–APEG copolymer *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 5 (10) (2019), pp. 1736-1747.
99. Demadis K.D., Mantzaridis C., Lykoudis P. Effect of structural differences on metallic corrosion inhibition by metal-polyphosphonate thin films // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006), pp. 7795-7800.
100. Dkhireche N., Dahami A., Rochdi A., Hmimou J., R. Corrosion and scale inhibition of low carbon steel in cooling water system by 2-propargyl-5-o-hydroxyphenyltetrazole // *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013), p. 1996-2003.
101. Dobersek D., Goricanec D. Influence of Water Scale on Thermal Flow Losses of Domestic Appliances Math // *Models & Methods Appl. Sci.* – 2007. - pp. 55-61.
102. Dove and Hochella. Calcite precipitation mechanisms and inhibition by orthophosphate: In situ observations by Scanning Force Microscopy *Geochim. Cosmochim. Acta* 57. – 1993. – pp. 705-714.
103. El housse M., Hadfi A., Karmal I., EL Ibrahim B., Ben-aazza Said Errami, M., Driouiche A. (2021). Experimental investigation and molecular dynamic simulation of Tannic acid as an eco-friendly inhibitor for calcium carbonate scale // *Journal of Molecular Liquids*, 340, 117225.
104. El-Haddad Chitosan M.N. as a green inhibitor for copper corrosion in acidic medium // *Int. J. Biol. Macromol.* – 2013. – P. 142-149.

105. El-Lateef H.M.A., Aliyeva L.I., Abbasov V.M. Corrosion inhibition of low carbon steel in CO₂-saturated solution using Anionic surfactant // *Adv. Appl. Sci. Res.* – 2012. –P. 1185-1201.
106. Felhosi I., Keresztes Z.S., Karman F.H., Mohai M., Bertoti I., Kalman E. Effects of bivalent cations on corrosion inhibition of steel by 1-hydroxyethane-1, 1-diphosphonic acid // *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999), pp. 961-969.
107. Finšgar M., Jackson J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review // *Corros Sci.* – 2014. – P. 17-41.
108. Francis M.D. The inhibition of calcium hydroxyapatite crystal growth by polyphosphonates and polyphosphates // *Cdlc. Tiss. Res.*, 1969, V.3, P. 151.
109. Gal J.Y., Bollinger J.C., Tolosa H., Gache N. Calcium carbonate solubility: a reappraisal of scale formation and inhibition *Talanta*, 43 (1996), pp. 1497-1509.
110. Ghareba S. and Omanovic S. Interaction of 12-aminododecanoic acid with a carbon steel surface: Towards the development of “green” corrosion inhibitors // *Corrosion Science.* – 2010. – 52(6). – 2104–2113.
111. Gholivand K., Yaghoubi R., Farrokhi A. & Khoddami, S. (2016). Two new supramolecular metal diphosphonates: Synthesis, characterization, crystal structure and inhibiting effects on metallic corrosion. *Journal of Solid State Chemistry*, 243, 23–30.
112. Gogoi P.K. Corrosion inhibitor of carbon steel in open recirculating cooling water systems of petroleum refinery by a multi-component blend containing zinc (II) diethyldithiocarbamate / P.K. Gogoi, B. Barhai // *Indian Journal of Chemical Technology.* – 2010. – Vol. 17. – P. 291-295.
113. Gratz A.J., Hillner P.E. Poisoning of calcite growth viewed in the atomic force microscope (AFM) // *J. Cryst. growth.*, 129 (1993), pp. 789-793.

114. Greenberg G., Hasson D., Semiat R. Limits of RO recovery imposed by calcium phosphate precipitation // *Desalination*, 183 (2005), pp. 273-288.
115. Gunasekaran G., Palanisamy N., Apparao B.V., Muralidharan V.S. Synergistic inhibition in low chloride media // *Electrochim. Acta*, 42 (1997), p. 1427.
116. Guo W., Talha M., Lin Y., Ma Y. & Kong, X. Effect of phosphonate functional group on corrosion inhibition of imidazoline derivatives in acidic environment // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2021. – P. 242–259.
117. Guo X., Qiu F., Dong K., Zhou X., Qi J., Zhou Y. and Yang D. Preparation, Characterization and Scale Performance of Scale Inhibitor Copolymer Modification with Chitosan, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2012, 18(6), 2177–2183.
118. Hatch G.B. Protective film formation with phosphate glasses // *Ind Eng Chem* 44, 1775–1780.
119. Ji Y., Chen Y., Le J., Qian M., Huan Y., Yang W., Yin X., Liu Y., Wang X., Chen Y. Highly effective scale inhibition performance of aminotrimethylenephosphonic acid on calcium carbonate // *Desalination*, 422 (2017), pp. 165-173.
120. Jones F., Stanley A., Oliveira A., Rohl A.L., Reyhani M., Parkinson G., Ogden M. The role of phosphonate speciation on the inhibition of barium sulfate precipitation // *J. Cryst. Growth.*, 249 (2003), pp. 584-593.
121. Kahyarian A., Singer M., Nestic S. Modeling of uniform CO₂, corrosion of mildsteel in gas transportation systems: A review // *J Nat Gas Sci E*. – 2016. – P. 530-549.
122. Kalman E. Routes to the Development of low Toxicity Corrosion Inhibitors. In the book: A Working Party Report on Corrosion Inhibitors, Number II. Published for the EFC by The Institute of Materials, London. – 1994, – P. 12.

123. Kalyani D.S., Rao S.S., Babu M.S., Rao B.V.A., Sreedhar B. Electrochemical and surface analytical studies of carbon steel protected from corrosion in a low-chloride environment containing a phosphonate-based inhibitor // Res. Chem. Intermed. 2014.
124. Kan A.T., Fu G., Tomson M.B. Adsorption and precipitation of an aminoalkylphosphonate onto calcite // J. Colloid Interface Sci., 281 (2005), pp. 275-284.
125. Kaya S., Tüzün B., Kaya C., Obot I.B. Determination of corrosion inhibition effects of amino acids: quantum chemical and molecular dynamic simulation study // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. – 2016. – P. 528-535.
126. Kelland M.A. Production Chemicals for the Oil and Gas Industry. Second Edition. — CRC Press, Taylor & Francis Group, 2014. — XVIII, 412 p.
127. Knepper T.P. Synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties in the aquatic environment // Trends Anal. Chem., 22 (2003), pp. 708-724.
128. Koch G. H., Brongers M. P. H., Thompson N. G., Virmani Y. P. & Payer J. H. (2005). Cost of corrosion in the United States. Handbook of Environmental Degradation of Materials, 3–24.
129. Kumar T., Vishwanatham S., Kundu S.S. A laboratory study on pteroyl-l-glutamic acid as a scale prevention inhibitor of calcium carbonate in aqueous solution of synthetic produced water // J. Petrol. Sci. Eng., 71 (1-2) (2010), pp. 1-7.
130. Labjar N., Hajjaji S., Lebrini M., Idrissi M.S., Jama C., Bentiss F. Enhanced corrosion resistance properties of carbon steel in hydrochloric acid medium by aminotris- (methylenephosphonic): Surface characterizations // J. Mater. Environ. Sci. 2011. Vol. 2. No 4. P. 2028—2508.
131. Labjar N., Lebrini M., Bentiss F., Chihib N.E., Hajjaji S.E., Jama C. Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-

- (methylenephosphonic) acid // Mater. Chem. Phys. 2010. Vol. 119. No 1—2. P. 330—336.
132. Leu W., Yu C. Chen N. The Analysis of Main Parameters on Shear Capacity of Steel Tube Steel Reinforced Concrete Composite Column // Int. Conference on Material Science and Application (ICMSA), 511 (2015).
133. Leygraf C., Odnevall Wallinder I. In Proceedings of the EUROCORR 2003 // European Federation of Corrosion, Budapest/ 2003. N 369.
134. Lgaz H. Insights into corrosion inhibition behavior of three chalcone derivatives for mild steel in hydrochloric acid solution // J. Mol. Liq. – 2017. – P. 71-83.
135. Liu D., Dong W., Li F., Hui F., Lédion J. Comparative performance of polyepoxysuccinic acid and polyaspartic acid on scaling inhibition by static and rapid controlled precipitation methods // Desalination, 304 (2012), pp. 1-10.
136. Liu F., Lu X., Yang W., Lu J., Zhong H., Chang X., Zhao Ch. Optimizations of inhibitors compounding and applied conditions in simulated circulating cooling water system // Desalination. 2013. Vol. 313. P. 18—27.
137. Meyer I.L., Nancollas G.H. The influence of multidentate organic phosphonates on the crystal growth of hydroxyapatite // Cdlc. Tiss. Res., 1973, V. 13, P. 295.
138. Micael Alonso Frank, Christian Meltzer, Björn Braunschweig, Wolfgang Peukert, Aldo R. Boccaccini, Sannakaisa Virtanen. Functionalization of 115 steel surfaces with organic acids: Influence on wetting and corrosion behavior // Applied Surface Science. – 2017. – V. 404. – P. 326–333.
139. Migahed M. A., Elgendy A., EL-Rabiei M. M., Nady H. and Zaki E. G. Novel Gemini cationic surfactants as anti-corrosion for X-65 steel dissolution in oilfield produced water under sweet conditions: Combined experimental and computational investigations // Journal of Molecular Structure. – 2018. – 1159. –10–22.

140. Muster T.H., Sullivan H., Lau D., Alexander D.L.J., Sherman N., S.J. Garcia, T.G. Harvey, T.A. Markley, A.E. Hughes, P.A. Corrigan, A.M. Glenn, P.A. White, S.G. Hardin, J. Mardel, J.M.C. Mol A combinatorial matrix of rare earth chloride mixtures as corrosion inhibitors of AA2024-T3: Optimisation using potentiodynamic polarisation and EIS // *Electrochim. Acta.* – 2012. – P. 95-103.
141. Nasser J.A., Sathiq M.A. Comparative study of N-[(4-methoxyphenyl) (morpholin-4-yl) methyl] acetamide (MMPA) and N-[morpholin-4-yl(phenyl) methyl] acetamide (MPA) as corrosion inhibitors for mild steel in sulfuric acid solution // *Ar. J. Chem.* – 2017. P. 261-273.
142. Obot I.B., Obi-Egbedi N.O., Umoren S.A. Antifungal drugs as corrosion inhibitors for aluminium in 0.1 M HCl // *Corros. Sci.* – 2009. – P. 1868-1875.
143. Obot I.B., Umoren S.A., Gasem Z.M., Suleiman R., Ali B.E. Theoretical prediction and electrochemical evaluation of vinylimidazole and allylimidazole as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2015. – P. 1328-1339.
144. Olvera-Martínez M.E., Mendoza-Flores J., Genesca J. Influence of turbulent flow on the performance of corrosion inhibitors // *J Loss Prevent Proc.* – 2015. – P. 19-28.
145. Ou H.-H. & Chiang Hsieh L.-H. (2016). A synergistic effect of sodium gluconate and 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid on the inhibition of CaCO₃ scaling formation // *Powder Technology*, 302, 160–167.
146. Paszternák A., Felhosi I., Pászti Z., Kuzmann E., Vértés A., Kálmán E., Nyikos L. Surface analytical characterization of passive iron surface modified by alkyl-phosphonic acid layers // *Electrochim. Acta*, 55 (2010), pp. 804-812.
147. Paszternak A., Stichleutner S., Felhosi I., Keresztes Z., Nagy F., Kuzmann E., Vertes A., Homonnay Z., Peto G., Kalman E. Surface modification of passive iron by alkyl-phosphonic acid layers // *Electrochimica Acta.* – 2007. – V. 53. –P. 337–345.

148. Pat. 2005244315 USA, МКИ В 01D 011-02. Apparatus for dispensing a solid chemical block for water treatment / M.D. Greaves, B.D. Bedford et al. Заявл. 30.04.2004; Оpubл. 03.11.2005; С.А. 2005. V. 143. 410584.
149. Pat. 2019217496 USA МКИ С09К 8/54 2006.1 С23F 14.11.2006.1. Corrosion inhibitor blends / Hughes T.L. at al. Заявл. 08.05.2019; Оpubл. 14.11.2019.
150. Pat. 5589106 USA, МКИ С23F 11/18. Corrosion inhibitor mixtures with a dis-persant and silicate for steel protection in water-cooling systems. / Shim Sang-Hea et al. С.А. 1997.V. 126. 92726.
151. Pat. 6645384 В1 USA МПК7 С 02 F 5/14. Method for inhibiting scale in high-cycle aqueous systems / John Richardson, Michael G. Trulear, Richard H. Tribble; заявитель и патентообладатель Chemtreat, Inc., Glen Allen; № 09/749567; заявл. 28.10.2000; опубл. 11.11.2003. 12с.
152. Pat. CN 1137492A КНР, МКИ С02F 005-12. Composite agents for stabilizing the quality of recirculating water in blast-furnace cooling system / Zhou Yihong, Yao Guangren et al. Заявл. 1995; Оpubл. 11.12.1996; С.А. 1999. V. 131. 218967.
153. Pat. CN 1137492A КНР, МКИ С02F 005-12. Composite agents for stabilizing the quality of recirculating water in blast-furnace cooling system / Zhou Yihong, Yao Guangren et al. Заявл. 1995; Оpubл. 11.12.1996; С.А. 1999. V. 131. 218967.
154. Pat. CN 1218846 КНР, МКИ С23F 11/04. Composite agents for inhibition corrosion and scaling of strongly corrosive water. / Zi Bengao, Chen Wen-chuang et al. С.А. 2000. V. 132. 313305с.
155. Pat. CN 1417138A КНР, МКИ С02F 005-14. Composite scale and corrosion inhibitor for recycling the NH₃-N sewage in circulating cooling water / Li Hesheng, Ren Zhifeng, Li Chunli et al. Заявл. 08.11.2001; Оpubл. 14.05.2003; С.А. 2005. V. 143. 158689.
156. Pat. CN 1715216 А КНР. Manufacture of stable scale and corrosion inhibitor / Shen Zhichang. Оpubл. 04.01.2006. С.А. 2006. V. 145. 50597.

157. Pat. CN 1804123 A КНР. Scale and corrosion inhibitor for carbon steel / Du Min, Gao Rongjie et al. Опубл. 19.07.2006. С.А. 2006. V. 145. 475641.
158. Pat. DE 19853561 A1 Германия, МКИ C02F 005-14. Scale and corrosion inhibitor for water / R. Kleinstueck, Ch. Holzner, A. Spaniol. Заявл. 20.11.1998. Опубл. 25.05.2000. С.А. 2000. V. 133. 8818.
159. Pat. PL 193763 B1 Польша. Inhibiting composition for protecting water-cooling systems, in particular compact ones, against corrosion and formation of deposits/ J. Olszewska, H. Zagrodnik, B. Pawlowska et al. Заявл. 21.01.2001. Опубл. 30.03.2007, С.А. 2008. V. 148. 196512.
160. Pech-Canul M., Bartolo-Perez P. Inhibition effects of N-phosphonomethyl-glycine/ Zn^{2+} mixtures on corrosion of steel in neutral chloride solutions Surf. Coat. Technol., 184 (2–3) (2004), pp. 133-140.
161. Pina C.M., Putnis C.V., Becker U., Biswa S., Carroll E.C, Bosbach D., Putnis A. An atomic force microscopy and molecular simulations study of the inhibition of barite growth by phosphonates // Surf. Sci., 553 (2004), pp. 61-74.
162. Popov K., Oshchepkov M., Afanas'eva E., Koltinova E., Dikareva Y., & Rönkkömäki, H. (2018). A new insight into the mechanism of the scale inhibition: DLS study of gypsum nucleation in presence of phosphonates using nanosilver dispersion as an internal light scattering intensity reference // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.
163. Prabakaran M. Corrosion inhibition behavior of propyl phosphonic acid- Zn^{2+} system for carbon steel in aqueous solution / M. Prabakaran, M. Venkatesh, S. Ramesh, V. Periasamy // Appl. Surf. Sci. –2013 276. –P.592-603.
164. Prabakaran M., Vadiv K., Ramesh S. & Periasamy, V. (2014). Corrosion protection of mild steel by a new phosphonate inhibitor system in aqueous solution // Egyptian Journal of Petroleum, 23(4), 367–377.
165. Rabizadeh T., Morgan D.J., Peacock C.L., Benning L.G. Effectiveness of Green Additives Vs Poly (acrylic acid) in Inhibiting Calcium Sulfate

- Dihydrate Crystallization // *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (4) (2019), pp. 1561-1569.
166. Rajendran S. Corrosion inhibition by carboxymethyl cellulose-1-hydroxyethane- 1,1diphosphonic acid-Zn²⁺ system / Rajendran S., Joany R.M. et al. // *Bulletin of Electrochemistry.* – 2002. – V. 18. – № 1. – P. 25-28.
167. Rajendran S. Corrosion inhibition by carboxymethyl cellulose-1-hydroxyethane- 1,1diphosphonic acid-Zn²⁺ system / Rajendran S., Joany R.M. et al. // *Bulletin of Electrochemistry.* – 2002. – V. 18. – № 1. – P. 25-28.
168. Rajendran S. Mutual influence of HEDP and SDS-Zn²⁺ system on corrosion inhibition of carbon steel / Rajendran S., Amalraj A.F. et al. // *Transactions of the SAEST.* – 2005. – V. 40. – № 1. – P. 35-39.
169. Wang, J. Yan, Z. Lü and S. Wu, *Chem. & Bioeng.*, 2009, no. 1. 71.
170. Rajendran S., Apparao B.V., Palaniswamy N., Periasamy V., Karthikeyan G. Corrosion inhibition by strainless complexes // *Corros. Sci.*, 43 (2001), pp. 1345-1354.
171. Rajendran S., AppaRao B.V., Palaniswamy N. Investigation of the inhibiting effect of ethyl phosphonic acid-Zn²⁺ system // *Bulletin of Electrochemistry*, 17 (2001), pp. 171-174.
172. Ralston P.H. Scale control with aminomethylene-phosphonates. // *J. Pet. Chem.* – 1969. – P. 1029-1036.
173. Reddy M.M., Hoch A.R. Calcite crystal growth rate inhibition by polycarboxylic acids // *J. Colloid Interface Sci.*, 235 (2) (2001), pp. 365-370.
174. Sadtler S. S. A simple method of calculating water analyses and amounts of substances to be added for preventing scale and corrosion in boilers // *Journal of the Franklin Institute.* – 1905. – №159(3). – P. 217–224.
175. Sarada Kalyani D., Srinivasa S. Rao K. Chaitanya Kumar, S. Roopas Kiran, B. Sreedhar, B.V. Appa Rao *Trans. Evaluation of surface/solution*

- interface on carbon steel in contact with a phosphonate-based ternary corrosion inhibitor system // *Indian Inst. Met.*, 70 (2017), pp. 2497-2508.
176. Sarada Kalyani D., Srinivasa S. Rao, Sarath Babu M., Appa Rao B.V., Sreedhar B. Electrochemical and surface analytical studies of carbon steel protected from corrosion in a low-chloride environment containing a phosphonate-based inhibitor // *Res. Chem. Intermed.*, 41 (2015), pp. 5007-5032.
177. Sasikumar Y., Adekunle A.S., Olasunkanmi L.O., I. Bahadur, R. Baskar, M.M. Kabanda, I.B. Obot, E.E. Ebenso Experimental, quantum chemical and Monte Carlo simulation studies on the corrosion inhibition of some alkyl imidazolium ionic liquids containing tetrafluoroborate anion on mild steel in acidic medium // *J. Mol. Liq.* – 2015. – P. 105-118.
178. Sekine I., Hirakawa Y. Effect of 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid on the corrosion of SS 41 steel in 0.3% sodium chloride solution // *Corrosion*, 42 (1986), pp. 272-277.
179. Sekine Y. Hirakawa. Corrosion inhibition of mild steel in various aqueous solutions: Part 1 // *Corrosion.* – 1986. – V. 42. – № 5. – P. 272-279.
180. Senthilmurugan B, Ghosh B, Sanker S (2011) High performance maleic acid based on oil well scale inhibitors-development and comparative evaluation. *J Ind Eng Chem* 17:415–420.
181. Srinivasa Rao S., Roopas S. Kiran, K. Chaitanya Kumar, B. S. Diwakar. Electrochemical behaviour of interface of carbon steel/solution containing three-component formulations // *Materials Today: Proceedings* 18P6 (2019) 2003–2011.
182. Srinivasa Rao, S.; Chaitanya Kumar, K.; Roopas Kiran, S.; Diwakar, B.S. Protective behaviour of two phosphonate-based inhibitor systems containing lactobionic acid in corrosion control of carbon steel. *Mater. Today.* 2022, 49, 588–592.
183. Srivastava M., Tiwari P., Srivastava S.K., Prakash R., Ji G. Electrochemical investigation of Irbesartan drug molecules as an inhibitor of

- mild steel corrosion in 1 M HCl and 0.5 M H₂SO₄ solutions // J. Mol. Liq. – 2017. – P. 184-197.
184. SUGITA S. Formation of Sodium Pentacalcium Sulfate Scale and Its Prevention by the Addition of Additives into the Brinet // NIPPON KAGAKU KAISHI. – 1973. – №(6). – P. 1099–1106.
185. Synergistic effect of NTMP, Zn²⁺ and ascorbate in corrosion inhibition of carbon steel / Rao B.V. Appa, Rao S. Srinivasa, Babu M. Sarath // Indian J. of Chem. Technology. 2005. V. 12. № 6. P. 629-634, C.A. 2006. V. 145. 107452.
186. Synergistic role of ascorbate in corrosion inhibition / Rao B.V. Appa, Rao S. Srinivasa // Bulletin of Electrochemistry. 2005. V. 21. № 3. P. 139-144. C.A. 2006. V. 144. 472020.
187. Tang Y., Yang W., Yin X., Liu Y., Yin P., Wang J. Investigation of CaCO₃ scale inhibition by PAA, ATMP and PAPEMP // Desalination, 228 (1-3) (2008), pp. 55-60.
188. Telegdi J., Shaglouf M. M., Shaban A., Karman F. H., Betroti I., Mohai M. and Kalman E. “Influence of Cations on the Corrosion Inhibition Efficiency of Aminophosphonic Acid,” Electrochimica Acta, Vol. 46, No. 24-25, 2001, pp. 3791-3799.
189. Thirugnanaselvi S., Kuttirani S., Emelda A.R. Effect of Schiff base as corrosion inhibitor on AZ31 magnesium alloy in hydrochloric acid solution // Trans. Nonferrous Metals Soc. China. – 2014. – P. 1969-1977.
190. Tomaszewska B. and Tyszer M. Assessment of the influence of temperature and pressure on the prediction of the precipitation of minerals during the desalination process // Desalination. – 2017. – 424. – P. 102–109.
191. Touir R., Dkhireche N., Ebn Touhami M., Lakhrissi M., Lakhrissi B. and Sfaira M. Corrosion and scale processes and their inhibition in simulated cooling water systems by monosaccharides derivatives // Desalination. – 2009. – 249(3). – 922–928.

192. Wang S.D., Li W. and Han Z.W. Changes in work function from stacking faults in fcc metals // *Europhysics Letters*, 2011, 96: 56004.
193. Wang Zhen-yu, Li Ben-gao // *Shiyou Xuebao, Shiyou Jiagong*. 2001. V. 17. № 5. P. 55-59. C.A. 2002 V. 136. 188986.
194. Wu Yufeng, Tang Tongqing et al. Composite agents for stabilizing the quality of recirculating water in blast-furnace cooling system // *Gongye Shuichli*. 1999. V. 19. № 4. P. 22-23. C.A. 1999. V. 131. 276693.
195. Xia M., Chen C. Probing the Inhibitory Mechanism of Calcite Precipitation by Organic Phosphonates in Industrial Water Cooling System // *Int. J. Environ. Sci. and Develop.*, 6, 4, 300 (2015).
196. Xiang Y., Long Z., Li C. Inhibition of N80 steel corrosion in impuresupercritical CO₂, and CO₂-saturated aqueous phases by using imino inhibitors // *Int J Greenh Gas Con.* – 2017. – P. 141-149.
197. Yang Q., Liu Y., Gu A., Ding J., Shen Z. Investigation of calcium carbonate scaling inhibition and scale morphology by AFM // *J. Colloid Interface Sci.*, 240 (2) (2001), pp. 608-621.
198. Yilmaz N., Fitoz A., Ergun U. A combined electrochemical and theoretical study into the effect of 2-((thiazole-2-ylimino)methyl)phenol as a corrosion inhibitor for mild steel in a highly acidic environment // *Corros Sci.* – 2016. – P. 110-120.
199. Yilmaz Sila Melahat, Gülten Atun. Corrosion protection efficiency of the electrochemically synthesized polypyrrole-azo dye composite coating on stainless steel // *Progress in Organic Coatings*. Volume 169, 2022, 106942
200. Zhang P., Shen D., Ruan G., Kan A. T., & Tomson M. B. Phosphino-polycarboxylic acid modified inhibitor nanomaterial for oilfield scale control: Synthesis, characterization and migration // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2016. – N. 45. – P. 366–374.
201. Zhang P., Kan A.T., Tomson M.B. Amjad Z. Demadis K. (Eds.) *Mineral Scales and Deposits*. // *Scientific and Technological Approaches*. – 2015.

202. Zhang Z., Zhang P., Li Z., Kan, A. T. and Tomson, M. B. Laboratory Evaluation and Mechanistic Understanding of the Impact of Ferric Species on Oilfield Scale Inhibitor Performance // Energy & Fuels. – 2021. – N. 32(8). – P. 8348–8357.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Статистическая обработка результатов измерений скорости коррозии

Таблица 1 – Статистическая обработка результатов таблицы 3.2

Реагент	Мольное соотношение ОФ:Me ²⁺	Скорость коррозии, мкм/год						
		X ₁	X ₂	X ₃	X _{ср}	S·10 ²	S _x ·10 ²	ε _a
5 мг/л								
<i>ОЭДФ – Mg</i>	2,5:1	189	185	189	188	231	133	4
	3:1	165	168	165	166	173	100	3
	4:1	120	122	125	122	252	145	5
<i>НТФ – Mg</i>	2,5:1	189	192	195	192	300	173	6
	3:1	182	188	182	184	346	200	6
	4:1	89	96	94	93	361	208	7
<i>НТФ – Zn</i>	2,5:1	105	104	99	103	321	186	6
<i>ОЭДФ – Zn</i>	2,5:1	102	105	97	101	404	233	7
10 мг/л								
<i>ОЭДФ – Mg</i>	2,5:1	146	148	145	146	153	88	3
	3:1	142	144	145	144	153	88	3
	4:1	29	35	33	32	306	176	6
<i>НТФ – Mg</i>	2,5:1	56	52	48	52	400	231	7
	3:1	62	67	62	64	289	167	5
	4:1	40	45	46	44	321	186	6
<i>НТФ – Zn</i>	2,5:1	68	77	72	72	451	260	8
<i>ОЭДФ – Zn</i>	2,5:1	34	42	41	39	436	252	8
20 мг/л								
<i>ОЭДФ – Mg</i>	2,5:1	64	65	66	65	100	58	2
	3:1	39	39	42	40	173	100	3
	4:1	17	21	22	20	265	153	5
<i>НТФ – Mg</i>	2,5:1	35	37	33	35	200	115	4
	3:1	31	31	32	31	58	33	1
	4:1	32	33	37	34	265	153	5
<i>НТФ – Zn</i>	2,5:1	12	17	9	13	404	233	7
<i>ОЭДФ – Zn</i>	2,5:1	15	19	25	20	503	291	9

Таблица 2 – Статистическая обработка результатов таблицы 3.3

Реагент	Мольное соотношение ОФ:Me ²⁺	Скорость коррозии, мкм/год						
		X ₁	X ₂	X ₃	X _{ср}	S·10 ²	Sx·10 ²	ε _α
5 мг/л								
ОЭДФ – Mg	2,5:1	242	244	245	244	153	88	3
	3:1	243	243	245	244	115	67	2
	4:1	237	240	241	239	208	120	4
НТФ – Mg	2,5:1	237	235	229	234	416	240	8
	3:1	185	184	185	185	58	33	1
	4:1	128	129	135	131	379	219	7
НТФ – Zn	2,5:1	152	156	152	153	231	133	4
ОЭДФ – Zn	2,5:1	102	105	99	102	300	173	6
10 мг/л								
ОЭДФ – Mg	2,5:1	163	166	165	165	153	88	3
	3:1	99	102	105	102	300	173	6
	4:1	36	38	42	39	306	176	6
НТФ – Mg	2,5:1	107	102	105	105	252	145	5
	3:1	53	55	53	54	115	67	2
	4:1	57	52	51	53	321	186	6
НТФ – Zn	2,5:1	40	45	44	43	265	153	5
ОЭДФ – Zn	2,5:1	16	21	22	20	321	186	6
20 мг/л								
ОЭДФ – Mg	2,5:1	30	32	33	32	153	88	3
	3:1	39	42	36	39	300	173	6
	4:1	32	33	32	32	58	33	1
НТФ – Mg	2,5:1	36	35	35	35	58	33	1
	3:1	41	42	43	42	100	58	2
	4:1	24	28	26	26	200	115	4
НТФ – Zn	2,5:1	19	24	24	22	289	167	5
ОЭДФ – Zn	2,5:1	9	15	12	12	300	173	6

Таблица 3 – Статистическая обработка результатов таблицы 3.5

Реагент	Мольное соотношение ОФ:Me ²⁺	Скорость коррозии, мкм/год						
		X ₁	X ₂	X ₃	X _{ср}	S·10 ²	S _x ·10 ²	ε _α
30 мг/л								
ОЭДФ – Mg	2,5:1	167	168	171	169	208	120	4
	3:1	252	251	254	252	153	88	3
	4:1	153	155	152	153	153	88	3
НТФ – Mg	2,5:1	169	171	176	172	361	208	7
	3:1	249	256	254	253	361	208	7
	4:1	119	125	124	123	321	186	6
НТФ – Zn	2,5:1	32	32	33	32	58	33	1
ОЭДФ – Zn	2,5:1	152	158	155	155	300	173	6
40 мг/л								
ОЭДФ – Mg	2,5:1	113	115	117	115	200	115	4
	3:1	153	155	157	155	200	115	4
	4:1	145	149	145	146	231	133	4
НТФ – Mg	2,5:1	153	158	159	157	321	186	6
	3:1	138	137	139	138	100	58	2
	4:1	87	87	88	87	58	33	1
НТФ – Zn	2,5:1	14	14	15	14	58	33	1
ОЭДФ – Zn	2,5:1	40	43	40	41	173	100	3
50 мг/л								
ОЭДФ – Mg	2,5:1	67	68	67	67	58	33	1
	3:1	113	115	113	114	115	67	2
	4:1	53	55	54	54	100	58	2
НТФ – Mg	2,5:1	96	96	97	96	58	33	1
	3:1	100	102	96	99	306	176	6
	4:1	79	79	82	80	173	100	3
НТФ – Zn	2,5:1	11	11	9	10	115	67	2
ОЭДФ – Zn	2,5:1	19	19	21	20	115	67	2

Таблица 4 – Статистическая обработка результатов таблицы 3.7

Реагент	Мольное соотношение	Скорость коррозии, мкм/год						
		X ₁	X ₂	X ₃	X _{ср}	S·10 ²	Sx·10 ²	ε _α
Контроль		201	203	200	201	153	88	3
ДПФ : Zn	5:1	140	142	144	142	200	115	4
	4:1	136	137	135	136	100	58	2
	3:1	63	64	66	64	153	88	3
	2:1	48	48	50	49	115	67	2
ДПФ : Mg	5:1	155	154	156	155	100	58	2
	4:1	130	135	132	132	252	145	5
	3:1	64	64	67	65	173	100	3
	2:1	48	49	48	48	58	33	1

Таблица 5 – Статистическая обработка результатов таблицы 3.8

Реагент	Темп-ра, °С	Конц-я реагента, мг/л	Скорость коррозии, мкм/год						
			X ₁	X ₂	X ₃	X _{ср}	S·10 ²	Sx·10 ²	ε _α
Контроль	70	0	570	575	572	572	252	145	5
	80		610	612	615	612	252	145	5
	90		650	653	657	653	351	203	6
ДПФ : Mg	70	30	120	124	122	122	200	115	4
		50	90	92	95	92	252	145	5
	80	30	100	102	105	102	252	145	5
		50	80	82	84	82	200	115	4
	90	30	80	82	81	81	100	58	2
		50	50	54	55	53	265	153	5
ДПФ : Zn	70	30	130	135	132	132	252	145	5
		50	110	112	112	111	115	67	2
	80	30	110	102	105	106	404	233	7
		50	90	92	94	92	200	115	4
	90	30	80	82	85	82	252	145	5
		50	80	84	82	82	200	115	4

Таблица 6 – Статистическая обработка результатов таблицы 3.10

Реагент	Мольное соотношение	Конц-я реагента, мг/л	Скорость коррозии, мкм/год						
			X ₁	X ₂	X ₃	X _{ср}	S·10 ²	Sx·10 ²	ε _α
Контроль			650	653	657	653	351	203	6
ИОМС-1: (ДПФ-Mg)	1:0	50	620	621	622	621	100	58	2
		30	82	83	82	82	58	33	1
	1:1	50	52	54	53	53	100	58	2
		30	83	82	84	83	100	58	2
	2:1	50	53	54	52	53	100	58	2
		30	84	84	86	85	115	67	2
	3:1	50	54	55	54	54	58	33	1
		30	102	103	101	102	100	58	2
4:1	50	78	76	77	77	100	58	2	

	5:1	30	129	128	129	129	58	33	1
		50	95	96	94	95	100	58	2

Таблица 7 – Статистическая обработка результатов таблицы 3.11

Реагент	Темп-ра, °С	Конц-я реагента, мг/л	Скорость коррозии, мкм/год						
			X ₁	X ₂	X ₃	X _{ср}	S·10 ²	S _x ·10 ²	ε _a
Контроль	70	0	570	575	572	572	252	145	5
	80		610	612	615	612	252	145	5
	90		650	653	657	653	351	203	6
ДПФ: Mg	70	30	120	124	122	122	200	115	4
		50	90	92	95	92	252	145	5
	80	30	100	102	105	102	252	145	5
		50	80	82	84	82	200	115	4
	90	30	80	82	81	81	100	58	2
		50	50	54	55	53	265	153	5
ДПФ: Zn	70	30	130	135	132	132	252	145	5
		50	110	112	112	111	115	67	2
	80	30	110	102	105	106	404	233	7
		50	90	92	94	92	200	115	4
	90	30	80	82	85	82	252	145	5
		50	80	84	82	82	200	115	4
НТФ – Mg	70	30	100	102	105	102	252	145	5
		50	50	54	55	53	265	153	5
	80	30	60	62	64	62	200	115	4
		50	52	51	49	51	153	88	3
	90	30	50	54	53	52	208	120	4
		50	40	42	41	41	100	58	2
НТФ – Zn	70	30	130	132	133	132	153	88	3
		50	80	84	82	82	200	115	4
	80	30	120	125	121	122	265	153	5
		50	80	82	84	82	200	115	4
	90	30	90	92	94	92	200	115	4
		50	82	78	79	80	208	120	4

Таблица 8 – Статистическая обработка результатов таблицы 3.12

Реагент	Темп-ра, °С	Конц-я реагента, мг/л	Скорость коррозии, мкм/год						
			X ₁	X ₂	X ₃	X _{ср}	S·10 ²	S _x ·10 ²	ε _a
Контроль	70	0	390	392	384	389	416	240	8
	80		452	445	461	453	802	463	15
	90		544	540	551	545	557	321	10
НТФ – Mg	70	30	82	84	85	84	153	88	3
	80		80	79	82	80	153	88	3
	90		72	75	73	73	153	88	3
ОЭДФ – Zn	70	30	59	58	55	57	208	120	4
	80		58	54	53	55	265	153	5
	90		48	49	50	49	100	58	2

Таблица 9 – Статистическая обработка результатов таблицы 3.13

Реагент	Темп-ра, °С	Конц-я реагента, мг/л	Скорость коррозии, мкм/год						
			X ₁	X ₂	X ₃	X _{ср}	S·10 ²	S _x ·10 ²	ε _a
Контроль	70	0	390	392	384	389	416	240	8
	80		452	445	461	453	802	463	15
	90		544	540	551	545	557	321	10
НТФ – Mg	70	10	325	324	318	322	379	219	7
		15	154	150	149	151	265	153	5
		20	70	72	75	72	252	145	5
	80	10	350	354	348	351	306	176	6
		15	160	162	167	163	361	208	7
		20	70	65	68	68	252	145	5
	90	10	354	358	366	359	611	353	11
		15	148	156	150	151	416	240	8
		20	82	78	75	78	351	203	6
ОЭДФ – Mg	70	10	262	265	260	262	252	145	5
		15	162	161	163	162	100	58	2
		20	52	53	52	52	58	33	1
	80	10	282	285	282	283	173	100	3
		15	158	161	162	160	208	120	4
		20	62	58	59	60	208	120	4
	90	10	294	292	296	294	200	115	4
		15	178	180	181	180	153	88	3
		20	52	51	53	52	100	58	2
ОЭДФ – Ca	70	10	372	374	375	374	153	88	3
		15	319	315	314	316	265	153	5
		20	240	242	246	243	306	176	6
	80	10	368	369	370	369	100	58	2
		15	325	322	324	324	153	88	3
		20	242	238	239	240	208	120	4
	90	10	392	387	390	390	252	145	5
		15	320	322	324	322	200	115	4
		20	234	237	236	236	153	88	3
ОЭДФ – Zn	70	20	38	35	36	36	153	88	3
	80		38	39	40	39	100	58	2
	90		37	35	37	36	115	67	2

Таблица 10 – Статистическая обработка результатов таблицы 3.14

Реагент	Темп-ра, °C	Конц-я реагента, мг/л	Скорость коррозии, мкм/год						
			X ₁	X ₂	X ₃	X _{ср}	S·10 ²	Sx·10 ²	ε _α
Контроль	60	0	472	475	468	472	351	203	6
	70		595	592	585	591	513	296	9
	80		652	647	652	650	289	167	5
	90		720	725	723	723	252	145	5
НТФ – Mg	60	10	242	241	245	243	208	120	4
		15	182	185	183	183	153	88	3
		20	92	94	89	92	252	145	5
		30	25	26	23	25	153	88	3
	70	10	302	304	306	304	200	115	4
		15	187	184	182	184	252	145	5
		20	90	92	94	92	200	115	4
		30	42	43	46	44	208	120	4
	80	10	323	325	326	325	153	88	3
		15	192	188	186	189	306	176	6
		20	100	102	96	99	306	176	6
		30	52	54	57	54	252	145	5
	90	10	372	375	376	374	208	120	4
		15	192	195	196	194	208	120	4
		20	102	105	97	101	404	233	7
		30	67	68	70	68	153	88	3
ОЭДФ – Mg	60	10	410	415	412	412	252	145	5
		15	252	256	254	254	200	115	4
		20	120	125	122	122	252	145	5
		30	52	55	57	55	252	145	5
	70	10	405	410	412	409	361	208	7
		15	248	245	250	248	252	145	5
		20	120	125	122	122	252	145	5
		30	50	52	56	53	306	176	6
	80	10	480	482	486	483	306	176	6
		15	262	267	264	264	252	145	5
		20	125	122	127	125	252	145	5
		30	85	90	94	90	451	260	8
	90	10	592	590	595	592	252	145	5
		15	262	269	265	265	351	203	6
		20	128	130	130	129	115	67	2
		30	90	92	86	89	306	176	6
ОЭДФ – Ca	60	10	360	362	364	362	200	115	4
		15	210	212	215	212	252	145	5
		20	80	84	82	82	200	115	4
		30	45	48	47	47	153	88	3
	70	10	420	425	426	424	321	186	6
		15	220	225	221	222	265	153	5
		20	85	84	82	84	153	88	3
		30	54	54	53	54	58	33	1

	80	10	430	435	437	434	361	208	7
		15	230	235	235	233	289	167	5
		20	92	95	89	92	300	173	6
		30	82	85	84	84	153	88	3
	90	10	490	492	497	493	361	208	7
		15	230	234	230	231	231	133	4
		20	142	138	137	139	265	153	5
		30	82	78	75	78	351	203	6
<i>НТФ–Zn</i>	70	20	52	54	55	54	153	88	3
	80		58	56	58	57	115	67	2
	90		62	58	60	60	200	115	4

Таблица 11 – Статистическая обработка результатов таблицы 3.17

Реагент	Скорость коррозии, мкм/год						
	X ₁	X ₂	X ₃	X _{ср}	S·10 ²	Sx·10 ²	ε _α
Контроль	409	412	415	412	300	173	6
Ингибитор коррозии «Нитон»	192	196	194	194	200	115	4

Таблица 12 – Статистическая обработка результатов таблицы 5.2

Реагент	Темп-ра, °С	Конц-я реагента, мг/л	Скорость коррозии, мкм/год						
			X ₁	X ₂	X ₃	X _{ср}	S·10 ²	Sx·10 ²	ε _α
Контроль	60	0	302	304	305	304	153	88	3
	70		320	326	322	323	306	176	6
	80		390	394	396	393	306	176	6
<i>НТФ–Mg</i>	60	10	152	156	154	154	200	115	4
	70		162	166	160	163	306	176	6
	80		192	196	192	193	231	133	4
	60	15	72	72	74	73	115	67	2
	70		78	76	75	76	153	88	3
	80		92	95	94	94	153	88	3
	70	17	42	46	45	44	208	120	4
	60	20	10	15	13	13	252	145	5
	70		11	12	15	13	208	120	4
80	25		18	23	22	361	208	7	
<i>НТФ–Zn</i>	60	10	134	136	135	135	100	58	2
	70		139	139	140	139	58	33	1
	80		142	144	143	143	100	58	2
	60	15	52	54	55	54	153	88	3
	70		56	57	60	58	208	120	4
	80		72	69	74	72	252	145	5
	60	20	15	16	13	15	153	88	3
	70		15	18	18	17	173	100	3
80	21		19	20	20	100	58	2	



Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
**«Уральский государственный
лесотехнический университет»**
(УГЛТУ)

Сибирский тракт, д. 37, г. Екатеринбург, 620100
тел. (343) 221-21-00; тел./факс (343) 221-21-28
e-mail: general@m.usfeu.ru; http://usfeu.ru
ОКПО 02069243, ОГРН 1026605426814
ИНН/КПП 6662000973/668501001

на № _____ от _____

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

результатов научно-исследовательских разработок

Материалы диссертационной работы Протазанова А.А. на тему: **«Ингибирование солеотложений и коррозии в водоснабжении промышленных предприятий и энергетике»** используются в учебном процессе при проведении лабораторных занятий по дисциплине «Промышленная экология», при подготовке студентов по направлениям подготовки 20.03.01 «Техносферная безопасность» (профиль «Инженерная защита окружающей среды»), 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» (профиль «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов»).

Проректор по образовательной
деятельности, канд. с.-х. наук, доцент



Ю.Н. Безгина
Ю.Н. Безгина

Заведующий кафедрой «Физико-
химической технологии защиты
биосферы», канд. хим. наук, доцент

Ю.А. Горбатенко
Ю.А. Горбатенко

И.Г. Первова
Директор химико-технологического института
Тел. (343)221-21-85. Email: pervovaig@m.usfeu.ru



Утверждаю
Директор
ООО «Полевская коммунальная
компания Энерго»
Л.Ю. Потапченко

**АКТ
ВНЕДРЕНИЯ РЕАГЕНТНОЙ ОБРАБОТКИ ВОДЫ
В ПРОЕКТ РЕКОНСТРУКЦИИ КОТЕЛЬНОЙ Г. ПОЛЕВСКОЙ**

Протазановым А.А. проведены исследования по ингибированию солеотложений и коррозии на воде пруда машиностроительного завода для питания котельной г. Полевской.

Состав воды представлен в таблице 1.

Таблица 1

Наименование показателей качества	Проба исходной воды
Взвешенные вещества, мг/л	4,50
Железо общее, мг/л	0,62
рН	7,5
Жесткость общая, мг-экв/л	1,40
Жесткость кальциевая, мг-экв/л	0,85
Щелочность общая, мг-экв/л	1,00

В качестве объектов исследований использовали разработанные на кафедре ФХТЗБ УГЛУТУ композиции на основе магниевого и цинкового комплексонов нитрилотриметиленфосфоновой кислоты (Mg-НТФ, Zn-НТФ). Температурный режим 90/70°C.

В ходе испытаний установлено:

1. Реагенты «Mg-НТФ» и «Zn-НТФ» обеспечивают снижение величины коррозии конструкционной стали ниже нормативных величин (менее 100 мкм/год) при дозировке реагента $>15 \text{ г/м}^3$, эффективность ингибирования солеотложений составляет более 99%.

2. По своей эффективности магниевый комплексонат не уступает цинковому аналогу.

На основании результатов испытаний предложено в проект реконструкции котельной в качестве реагентов обработки воды включить магниевый комплексонат. Оптимальный расход реагента установить в ходе промышленных испытаний и внедрения.

Утверждаю
 Директор
 ООО «УРАЛ-сахар 1»
 Герасимов А.М.
 05.04.2023



г. Екатеринбург,
 п. Совхозный, ул. Городская 20

**АКТ
 ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ ТЕХНОЛОГИИ СТАБИЛИЗАЦИОННОЙ ВОДЫ С
 ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАГЕНТА «Mg-НТФ»**

Мы, нижеподписавшиеся:
 Профессор, д.т.н. Дрикер Б.Н.
 Аспирант Протазанов А.А.
 Директор ООО «УРАЛ-сахар 1» Герасимов А.М.
 Директор ООО «НоваКорм» Буторина Н.А.

Составили настоящий акт о том, что в период с 17.10.2022-03.04.2023 проведены испытания технологии стабилизационной обработки технической воды с использованием реагента «Mg-НТФ» (магниевый комплекс нитрилотриметиленфосфоновой кислоты, полученный в Уральском государственном лесотехническом университете) для нужд производственной площадки ООО «НоваКорм». Обработку проводили 3% раствором «Mg-НТФ», с помощью насоса-дозатора DLX-MA/AD 02-10 (1-15/2-10/3-5).

Работа выполнялась в соответствии с утвержденной Программой испытаний. Результаты ингибирования коррозии магниевым комплексоном НТФ сопоставлены с реагентами, применяемыми для аналогичных целей.

Исходная вода подается из скважины и используется для собственных нужд, в т.ч. систем отопления и ГВС (температура подогрева не превышает 80°C), состав воды представлен в таблице 1.

Таблица 1

Наименование показателей качества	Проба исходной воды
Взвешенные вещества, мг/л	3,00
Железо общее, мг/л	0,58
Фосфаты, мг/л	<0,5
pH	7,12
Суммарное содержание сульфатов и хлоридов, мг/л	10,00
Жесткость общая, мг-экв/л	8,10
Жесткость кальциевая, мг-экв/л	6,80
Щелочность общая, мг-экв/л	5,30

Контроль за эффективностью противокоррозионной обработки воды проводился аспирантом УГЛТУ Протазановым А.А. 1 раз в сутки путем определения электрохимической коррозии, методом измерения поляризационного сопротивления воды, с помощью прибора «Эксперт-004». Погрешность измерения скорости коррозии составляет ±8 мкм/год. Количество отложений определяли по контрольным вставкам и рассчитывали эффективность ингибирования солеотложений по формуле: $Z (\%) = \frac{P_{\text{контр.}} - P_{\text{инг}}}{P_{\text{контр.}}} \cdot 100$

Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2

Наименование реагента ингибитора	Дата	Концентрация реагента в системе по НТФ, г/м ³	Величина коррозии, мкм/год	Эффективность ингибирования солеотложений, %
Без реагента	10.2022	-	185	-
Zn-НТФ	11.2022	15	66	95,6

Окончание табл. 2

Наименование реагента ингибитора	Дата	Концентрация реагента в системе по НТФ, г/м ³	Величина коррозии, мкм/год	Эффективность ингибирования солеотложений, %
Mg-НТФ	12.2022	15	51	96,8
	01.2023	17	38	97,0
	02.2023	10	79	95,0
	03.2023	12	65	95,2
	04.2023	20	18	98,0

В ходе испытаний установлено:

1. Реагент «Mg-НТФ» обеспечивает снижение величины коррозии конструкционной стали, с величины 185 мкм/год до 11-79 мкм/год при дозировке реагента 10-20 г/м³.

2. Магнийевый комплексонат не уступает по эффективности ингибирования коррозии цинковому аналогу.

На основании проведенных испытаний принято решение об использовании реагента «Mg-НТФ», для снижения коррозионного разрушения конструкционной стали. Выданы расчеты по расходу реагента «Mg-НТФ» для стабилизационных водооборотных систем, работающих на технической воде.

По результатам проверки и определения оптимальной концентрации реагента-ингибитора «Mg-НТФ» в эксплуатационных условиях установлены нормы по расходу реагентов, работающих на технической воде.

Оптимальный расход «Mg-НТФ» 60 г/м³ (товарного продукта) представлен в табл. 3.

Таблица 3

Объем контура, м ³ /сут	«Mg-НТФ»
	Расход реагента в кг
20	1,2

Стоимость реагента «Mg-НТФ» составляет 120 тыс. руб/тону (таблица 4).

Таблица 4

Объем контура, м ³ /сут	Концентрация реагента «Mg-НТФ», г/м ³	Годовой расход реагента, тонн	Годовые затраты, тыс. руб	Годовые затраты на ремонт тех. оборудования, тыс. руб
20	60	0,438	52,56	184,00

Таким образом, экономический эффект от внедрения реагентной обработки воды магнийевым комплексом нитритотриметиленфосфоновой кислоты в производственных условиях подачи воды для нужд ООО «НоваКорм» составляет более 100 тыс. руб. На основании расхода реагента-ингибитора и его стоимости «Mg-НТФ» рекомендован к внедрению.

Директор
ООО «УРАЛ-сахар 1»
Герасимов А.М.



Директор
ООО «НоваКорм»:
Буторина Н.А.



Профессор УГЛТУ, д.т.н.:
Дрикер Б.Н.



Аспирант УГЛТУ:
Протазанов А.А.

