

Б. Н. ДРИКЕР
А. А. ПРОТАЗАНОВ

ИСПЫТАНИЯ МАГНИЕВЫХ КОМПЛЕКСОНАТОВ НИТРИЛОТРИМЕТИЛЕНОФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛА И СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ

TESTING OF MAGNESIUM COMPLEXATES
OF NITRILOTRIMETHYLENE PHOSPHONIC ACID
TO PREVENT METAL CORROSION AND SALT DEPOSITS

Работа посвящена испытаниям магниевого комплексоната нитрилотриметиленофосфоновой (НТФ) кислоты в качестве реагента, снижающего величину скорости коррозии и количество образующихся минеральных отложений. Скорость коррозии контролировали методом измерения поляризационного сопротивления воды на приборе «Эксперт-004». В ходе проделанной работы установлена высокая эффективность ингибирования солеотложений и коррозии в котельной г. Полевский, работающей на воде городского пруда. Предложен и испытан в производственных условиях комплексный ингибитор солеотложений и коррозии Mg-НТФ в технологических системах ООО «УРАЛ-сахар 1», что позволило существенно сократить эксплуатационные и капитальные затраты.

Ключевые слова: водные объекты, ингибирование солеотложений и коррозии, органофосфонаты, водоснабжение, коррозия

Для сокращения водопотребления при создании ресурсосберегающих технологий и охраны окружающей среды современные тенденции в области водопользования предполагают наряду с предотвращением солеотложений уменьшение величины коррозии конструктивных стальных с использованием ингибиторов, в частности органофосфонатов (ОФ) и их комплексонатов [1–3]. Возможность их использования определяется как экономическими, так и экологическими аспектами [4, 5].

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 конструктивных стальных снижается и составляет менее 100 мкм/год.

Однако фактически наблюдаемый защитный эффект не является стабильным и не продолжителен по времени. Для достижения снижения

The work is devoted to testing magnesium complexonate nitrilotrimethylenephosphonic (NTP) acid as a reagent that reduces the corrosion rate and the amount of mineral deposits formed. The corrosion rate was controlled by measuring the polarization resistance of water using the Expert-004 device. In the course of the work done, a high efficiency of inhibition of scale deposits and corrosion was established in the boiler house of the city of Polevsky, operating on the water of the city pond. A complex scale and corrosion inhibitor Mg-NTF was proposed and tested under production conditions in the technological systems of URAL-Sakhar 1 LLC, which made it possible to significantly reduce operating and capital costs.

Keywords: water bodies, inhibition of salt deposition and corrosion, organophosphonates, water supply, corrosion

уровня коррозии до значений ниже нормативных (менее 100 мкм/год) требуется постоянное поддержание определенной концентрации ингибитора.

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

Целью данной работы является экспериментальная проверка эффективности ингибирования коррозии и солеотложений магниевым комплексонатом нитрилотриметиленфосфоновой кислоты (Mg-НТФ) в реальных водных системах.

Для выяснения возможности использования реагентов для ингибирования коррозии и солеотложений обработке подвергали:

1) химочищенную воду пруда машиностроительного завода, используемую для нужд котельной южной части г. Полевский;

2) техническую воду предприятия «Урал-сахар 1», в которой вода используется для собственных нужд, в т. ч. систем отопления и ГВС (температура подогрева не превышает 80 °С).

В ходе проведения испытаний контролировали скорость коррозии методом измерения поляризационного сопротивления воды на приборе «Эксперт-004» (выпускаемого ОАО «Эконикс эксперт») [6] и количество образовавшихся отложений на теплопередающей поверхности.

Для разработки технологии ингибирования коррозии и снижения минеральных отложений в тепловых сетях южной части г. Полевский исследование проводили на воде пруда машиностроительного завода в городе. Состав воды представлен в табл. 1.

Учитывая качество источника водопотребления, проверку возможности применения ингибиторов на основе ОФ при температуре 60–90 °С проводили при концентрации по НТФ 0, 5 мг/л. Экспозиционное время составляло 180 мин. Исследования проводили на установке, представленной в [7]. Результаты исследования приведены на рис. 1 и в табл. 2.

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

Согласно рис. 1, можно заметить, что использование даже малых концентраций комплексонов (0, 5 мг/л) полностью предотвращает образование минеральных отложений.

Из данных, представленных в табл. 3, видно, что применение смесей, содержащих как цинковые, так и магниевые комплексоны, демонстрирует высокую эффективность в ингибировании коррозии. Это проявляется в значи-

тельном сокращении скорости коррозии более чем в 10 раз при концентрации ингибиторов ≥15 мг/л. При этом содержание цинка и магния составляет 1,3 и 0,48 мг/л соответственно. Результаты, представленные на рис. 2, могут служить косвенным доказательством образования защитного покрытия на поверхности металла.

В начальный период времени (рис. 2) процесс образования защитной пленки происходит достаточно быстро (в первые 60–90 мин). Можно предположить, что сначала комплексоны активно реагируют с поверхностью металла,

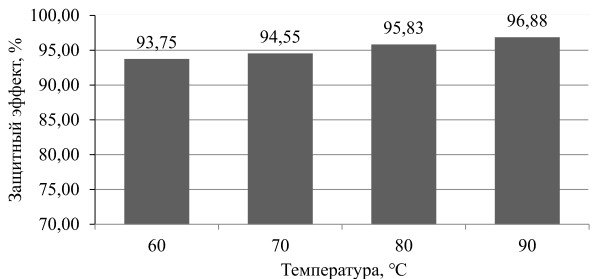


Рис. 1. Ингибирование солейотложений
Fig. 1. Scale inhibition

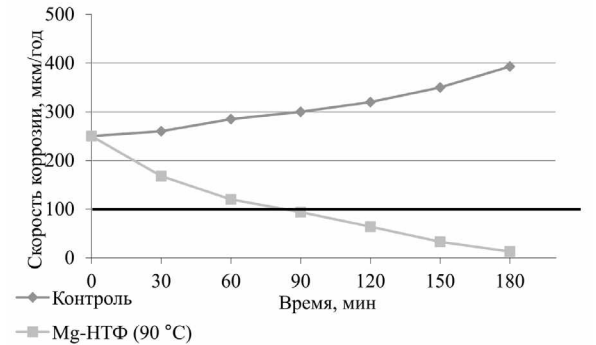


Рис. 2. Изменение величины коррозии.
Концентрация реагента – 20 мг/л
Fig. 2. Change in the amount of corrosion.
Reagent concentration – 20 mg/l

Таблица 1. Состав воды пруда машиностроительного завода, г. Полевский
Table 1. Composition of water in the pond of the machine-building plant, Polevskoy

Показатель качества	Вода пруда машиностроительного завода, г. Полевский
рН, ед. рН	7,1
Железо общее, мг/л	0,052
Хлориды, мг/л	14
Сульфаты, мг/л	35
Жесткость общая, мг-экв/л	1, 5
Щелочность, мг-экв/л	1, 0

Таблица 2. Ингибирование коррозии
Table 2. Corrosion inhibition

Реагент	Температура, °С	Концентрация, мг/л	Скорость коррозии, мкм/год
Контроль	60	–	304±3
	70		323±6
	80		393±6
НТФ-Mg	60	10	154±4
	70		163±6
	80		193±4
	60	15	73±2
	70		76±3
	80		94±3
	60	20	13±5
	70		13±4
	80		22±7
НТФ-Zn	60	10	135±2
	70		139±1
	80		143±2
	60	15	54±3
	70		58±4
	80		72±5
	60	20	15±3
	70		17±3
	80		20±2

образуя защитный слой. Возможный механизм ингибирования коррозии заключается в электрофильном замещении металла в комплексонате катионами железа ($\text{MeLn}^+ + \text{Fe}^{2+} = \text{MeLn}^+ + \text{Me}^{2+}$) с последующим связыванием катиона металла в гидроксид ($\text{Me}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Me}(\text{OH})_2$).

С учетом полученных экспериментальных данных в проект реконструкции котельной г. Полевский включена реагентная обработка воды с помощью магниевого комплексоната НТФ (принципиальная схема получения реагента показана на рис. 3).

Результаты испытаний воды показали скорость коррозии стали на уровне 300-400 мкм/год при температуре 60–80 °С, что объясняется наличием кислорода в воде. Основываясь на проведенных на воде верхнего пруда г. Полевский лабораторных исследованиях, рекомендуется использовать композиции на основе магниевого комплексоната НТФ (Mg-НТФ) или цинкового Zn-НТФ в качестве универсального ингибитора солеотложений и коррозии. Согласно полученным данным в лабораторных условиях, оптимальная концентрация Mg-НТФ или Zn-НТФ при температуре 60–80 °С составляет

20 мг/л. При такой концентрации наблюдается отсутствие отложений минеральных солей, а скорость коррозии снижается до 10-20 мкм/год. Рекомендуется дозировать реагент Mg-НТФ (или Zn-НТФ) в подпиточную воду котельной с использованием насоса-дозатора в автоматическом режиме.

С учетом качества воды разработана технология ингибирования коррозии и солеотложений для ООО «УРАЛ-сахар 1». Испы-

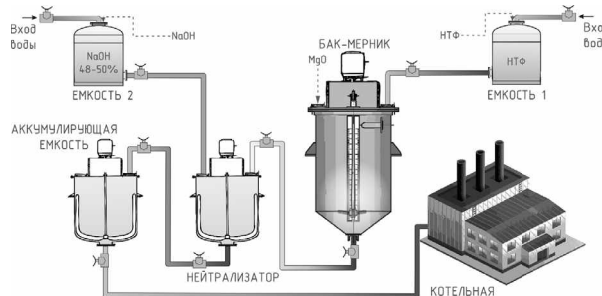


Рис. 3. Схема получения магниевого комплексоната НТФ для нужд котельной г. Полевский
Fig. 3. Scheme for obtaining magnesium complexonate NTP for the needs of the boiler house in Polevsky

тания реагента Mg-НТФ были проведены на ООО «УРАЛ-сахар 1» в период с 17.10.2022 по 03.04.2023 гг. ООО «УРАЛ-сахар 1» снабжает производственную компанию ООО «Ново-Корм» технической водой путем подачи ее из скважины. Вода используется для собственных нужд, в том числе систем отопления и ГВС (температура подогрева не превышает 80 °С).

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

Подача ингибитора осуществлялась в аккумулялирующую емкость при помощи насоса-дозатора (рис. 4).

В табл. 3 приведены показатели качества воды в период проведения испытаний.

Результаты сравнительных испытаний за период с 17.10.2022 по 03.04.2023 гг. представлены в табл. 4.

Из данных, представленных в табл. 4, видно, что предлагаемые ингибиторы позволяют снизить величину коррозии с 185 до 11–79 мкм/год при концентрации реагента 10-20 мг/л. Магний-содержащий комплексонат не уступает по эффективности ингибирования коррозии цинковому аналогу.

На основании проведенных испытаний принято решение об использовании реагента

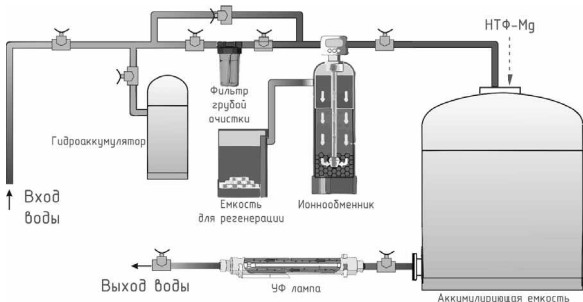


Рис. 4. Схема водоподготовки на предприятии ООО «УРАЛ-сахар 1» с точкой ввода ингибитора
Fig. 4. Scheme of water treatment at the Ural-Sakhar 1 LLC enterprise with an inhibitor injection point

«Mg-НТФ» для снижения коррозионного разрушения конструкционной стали. По результатам проверки и определения оптимальной концентрации реагента-ингибитора «Mg-НТФ» в эксплуатационных условиях установлены нормы по расходу реагентов, работающих на технической воде. Ежегодные затраты на нужды ООО «Ново-Корм» составляют 184 тыс. руб. Экономический эффект от внедрения реагентной обработки воды магний-содержащим комплексонатом нитрилотри-

Таблица 3. Состав исходной воды
Table 3. Composition of source water

Показатель качества	Вода ООО «УРАЛ-сахар 1»
рН, ед. рН	7,2
Железо общее, мг/л	0,09
Хлориды, мг/л	5
Сульфаты, мг/л	55
Жесткость общая, мг-экв/л	8,1
Щелочность, мг-экв/л	5,3

Таблица 4. Результаты сравнительных испытаний
Table 4. Comparative test results

Реагент	Дата	Концентрация реагента в системе по НТФ, мг/л	Скорость 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
	26.10.2022		188
	27.10.2022		186
	28.10.2022		185

Окончание табл. 4

Реагент	Дата	Концентрация реагента в системе по НТФ, мг/л	Скорость коррозии, мкм/год
Zn-НТФ	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
Mg-НТФ	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

метиленфосфоновой кислоты в производственных условиях подачи воды для нужд ООО «НоваКорм» составляет более 100 тыс. руб.

Таким образом, результаты проведенных исследований внесены в проект реконструкции котельной г. Полевский, работающей на воде городского пруда. Применение композиций на основе магниевого комплексоната НТФ позво-

лит значительно улучшить работу котельной и снизить затраты на ее эксплуатацию. В ООО «УРАЛ-сахар 1» был предложен и испытан комплексный ингибитор солеотложений и коррозии на основе НТФ с магнием в технологических системах. После его внедрения удалось существенно сократить расходы на обслуживание и ремонт оборудования. Это улучшило

производственные показатели и даёт возможность снизить капитальные затраты на модернизацию технологических систем.

Для открытого водоразбора использование реагентов в концентрациях более 5 мг/л выглядит экономически и экологически недостаточно оправданно. Целесообразность предварительного нанесения защитного покрытия позволит не только снизить расход реагентов с целью их применения в системах с открытым водоразбором, но и защитить поверхность металла от коррозии.

С целью снижения расхода реагентов разработана технология обработки поверхности металла с целью уменьшения и предотвращения коррозии в водных растворах, пригодная для обработки изделий с металлической поверхностью любых размеров, в том числе крупногабаритных деталей по месту их нахождения [8, 9].

Нанесение антикоррозионного покрытия осуществляли как на прокорродировавшую поверхность металла (продуктами коррозии толщиной 0,1–0,2 мм), так и на отшлифованную наждачной бумагой различной зернистости. Перед нанесением защитного покрытия электроды опускали в 1–5-й % раствор фосфорной кислоты и выдерживали в течение 30–15 мин. Затем их промывали водой для удаления кислоты. В качестве ингибитора коррозии использовали магнийевый и цинковый комплексоны нитрилотриметиленфосфоновой кислоты при концентрациях 75–200 мг/л по НТФ, в которые погружали электроды. Величину защитного

покрытия определяли методом эллипсометрии (спектральный светодиодный эллипсометр SPEL-7LED). В табл. 5 представлены некоторые данные по наращиванию защитного покрытия.

Из данных, представленных в табл. 5, 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 и 25 нм соответственно, при времени экспозиции 24 ч.

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. В качестве примера на рис. 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.

Таблица 5. Влияние состава и экспозиции на толщину покрытия
Table 5. The influence of composition and exposure on coating thickness

№ п/п	Состав	Концентрация НТФ, мг/л	Концентрация металла, мг/л	Экспозиция, ч	Толщина пленки, нм
1*	НТФ-Mg	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*	НТФ-Zn	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

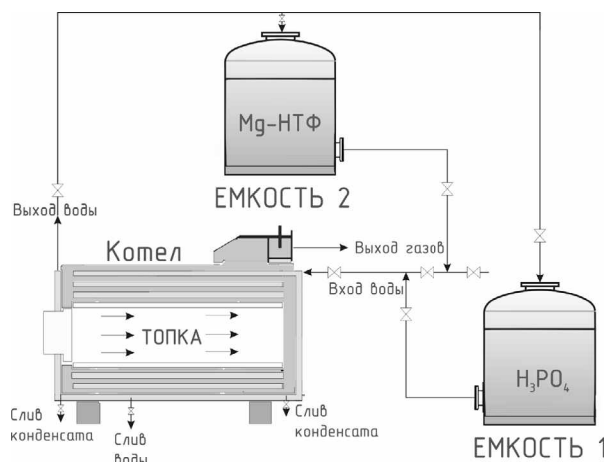


Рис. 5. Принципиальная схема получения защитного покрытия на внутренней поверхности водогрейных котлов

Fig. 5. Schematic diagram of obtaining a protective coating on the inner surface of hot water boilers

Данный способ не требует повышенных энергозатрат, так как осуществляется при нормальных условиях, не требует специальных приемов обработки и может быть осуществлен по месту нахождения обрабатываемых деталей, вне зависимости от их габаритных размеров.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ji Y., Chen Y., Le J., et al. Highly effective scale inhibition performance of aminotrimethylenephosphonic acid on calcium carbonate // *Desalination*. 2017. V. 422. P. 165–173. DOI: 10.1016/J.DESAL.2017.08.027.
2. 1, 3-диамино-2-гидроксипропанметилфосфоновые кислоты – синергетические добавки в композицию для ингибирования коррозии металлов и солей в системах водопользования / Н.В. Цирульникова, Б.Н. Дрикер, Т.С. Фетисова, А.А. Протазанов, Ю.И. Кузнецов // *Коррозия: материалы, защита*. 2019. № 11. С. 26–31. DOI: 10.31044/1813-7016-2019-0-11-26-31.
3. Кузнецов Ю.И., Чиркунов А.А., Филиппов И.А. О влиянии модификации поверхности стали оксидилендифосфонатом цинка на пассивацию ее растворами некоторых ингибиторов // *Электрохимия*. 2013. Т. 49. № 12. С. 1235–1242. DOI: 10.7868/S0424857013120049.
4. 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. DOI: 10.1016/s1452-3981(23)14403-8.
5. 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. DOI: 10.15199/40.2015.11.7.
6. Ануфриев Н.Г., Комарова Е.Е., Смирнова Н.Е. Универсальный коррозиметр для научных исследований и производственного контроля коррозии металлов и покрытий // *Коррозия: материалы, защита*. 2004. № 1. С. 42–47.
7. Дрикер Б.Н., Протазанов А.А., Цирульникова Н.В. Ингибитор многоцелевого назначения для систем водопотребления // *Энергосбережение и водоподготовка*. 2020. № 6. С. 13–17.
8. Патент РФ № 2784714 С1, МПК C23F15/00, C23F11/167. 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».
9. Патент РФ № 2775595 С1, МПК C23F15/00. 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».

REFERENCES

1. Ji Y., Chen Y., Le J., et al. Highly effective scale inhibition performance of aminotrimethylenephosphonic acid on calcium carbonate. *Desalination*. 2017. V. 422. P. 165–173. DOI: 10.1016/J.DESAL.2017.08.027
2. Tsiurulnikova N.V., Driker B.N., Fetisova T.S., Protazanov A.A., Kuznetsov Yu.I. 1, 3-diamino-2-hydroxypropane methyl phosphonic acids are synergistic additives in the composition for inhibiting corrosion of metals and salt deposits in water use systems. *Korroziya: materialy, zashhita* [Corrosion: materials, protection], 2019, no. 11, pp. 26–31. (in Russian) DOI: 10.31044/1813-7016-2019-0-11-26-31
3. Kuznetsov Yu.I., Chirkunov A.A., Filippov I.A. On the effect of modification of the surface of zinc hydroxyethylidene diphosphonate steel on its passivation with solutions of some inhibitors. *E'lektrokhimiya* [Electrochemistry], 2013, no. 49(12), pp. 1235–1242. (in Russian) DOI: 10.7868/S0424857013120049
4. 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. DOI: 10.1016/s1452-3981(23)14403-8
5. 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. DOI: 10.15199/40.2015.11.7
6. Anufriev N.G., Komarova E.E., Smirnova N.E. Universal corrosion meter for scientific research and industrial control of corrosion of metals and coating. *Korroziya: materialy, zashhita* [Corrosion: materials, protection], 2014, no. 1, pp. 42–47. (in Russian)
7. Driker B.N., Protazanov A.A., Tsiurulnikova N.V. Multi-purpose inhibitor for water consumption systems.

E`nergoberezhenie i vodopodgotovka [Energy saving and water treatment], 2020, no. 6, pp. 13–17. (in Russian)

8. Driker B.N., Tsiulnikova N.V., Protazanov A.A. et al. *Sposob predotvrashheniya korrozii metalla v vodny`x rastvorax* [A method for preventing metal corrosion in aqueous solutions]. Patent RF, no. 2784714, 2021.

9. Driker B.N., Tsiulnikova N.V., Protazanov A.A. et al. *Sposob predotvrashheniya korrozii metalla v vodny`x rastvorax* [A method for preventing metal corrosion in aqueous solutions]. Patent RF, no. 2775595, 2021.

Об авторах:

ДРИКЕР Борис НUTOвич

доктор технических наук, профессор, профессор кафедры физико-химической технологии защиты биосферы
Уральский государственный лесотехнический университет
620100, Россия, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37
E-mail: bndriker70191@mail.ru

ДРИКЕР Boris N.

Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of the Physical and Chemical Technology of Biosphere Protection Chair
Ural State Forest Engineering University
620100, Russia, Yekaterinburg, Siberian Tract, 37
E-mail: bndriker70191@mail.ru

ПРОТАЗАНОВ Афанасий Андреевич

аспирант кафедры физико-химической технологии защиты биосферы
Уральский государственный лесотехнический университет
620100, Россия, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37
E-mail: protazanov.a@yandex.ru

PROTAZANOV Afanasii An.

Postgraduate student of the Physical and Chemical Technology of Biosphere Protection Chair
Ural State Forest Engineering University
620100, Russia, Yekaterinburg, Siberian Tract, 37
E-mail: protazanov.a@yandex.ru

Для цитирования: Дрикер Б.Н., Протазанов А.А. Испытания магниевых комплексонов нитрилотриметиленофосфоновой кислоты для предотвращения коррозии металла и солеотложений // Градостроительство и архитектура. 2024. Т. 14, № 2. С. 15–22. DOI: 10.17673/Vestnik.2024.02.03.

For citation: Driker B.N., Protazanov A.A. Testing of magnesium complexates of nitrilotrimethylene phosphonic acid to prevent metal corrosion and salt deposits. *Gradostroitel'stvo i arkhitektura* [Urban Construction and Architecture], 2024, vol. 14, no. 2, pp. 15–22. (in Russian) DOI: 10.17673/Vestnik.2024.02.03.