

УДК 620.197.3+54-386+546.47

Отходы гальванического производства как сырье для получения ингибитора коррозии нитрилотрисметилефосфонатоцинката натрия

Н. Е. Суксин, М. А. Шумилова, И. С. Казанцева

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, 426067, г.Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

Аннотация. В результате переработки отходов гальвано-химического производства был выделен ZnO, являющийся основой для получения ингибитора коррозии – нитрилотрисметилефосфонатоцинката натрия ($\text{Na}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Zn}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$). Проведены исследования защитной способности данного соединения для различных марок стали в кислой среде. Установлено существование корреляция между скоростью коррозии и концентрацией ингибитора. Отмечено, что защитный эффект наблюдается не для всех марок исследуемой стали. Определена оптимальная концентрация ингибитора, обеспечивающая максимальную степень защиты исследуемых сплавов. Констатировано, что выделенный оксид цинка может эффективно использоваться для получения координационного соединения, обладающего ингибирующими свойствами.

Ключевые слова: ингибитор, коррозия, отходы гальванического производства, гравиметрия.

✉ *Никита Суксин, e-mail:* suxin@udman.ru

Galvanic Production Waste as a Raw Material for Obtaining Corrosion Inhibitor Sodium Nitrilotrismethylenephosphonatozincate

Nikita E. Suksin, Marina A. Shumilova, Irina S. Kazantseva

Udmurt Federal Research Center UB RAS (34, T. Baramzina St., Izhevsk, 426067, Russian Federation)

Summary. As a result of the processing of galvanic-chemical production waste, ZnO was obtained, which is a raw material for the production of a corrosion inhibitor – sodium nitrilotrismethylenephosphonatozincate ($\text{Na}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Zn}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$). The studies of the protective ability of this compound for steel of various grades in an acidic environment were carried out. The essence of the method was to determine the mass loss of steel samples when they were placed in test media; after that, the inhibitor protective ability was assessed by changing the corrosion rate. The samples were polished with sandpaper with a successively decreasing abrasive grain size until the surface was smooth and shiny; after that they were washed with tap water, wiped with filter paper, rinsed with distilled paper, degreased with alcohol, dried, and weighed on a VLR-200 analytical balance with an error of ± 0.05 mg. The prepared samples, suspended on a fishing line, were placed in glass vessels with a 10 % aqueous solution of iron trichloride hexahydrate (corrosive medium), the volume of which should be at least 10 cm^3 per 1 cm^2 of the surface area of the samples. The duration of the tests carried out under stationary conditions at room temperature was 24 hours. According to the results of the accelerated chemical determination of the resistance of the steel samples to electrochemical corrosion under standard conditions, the maximum specific rate was recorded for L6 steel grade; slightly lower corrosion rates are characteristic of grades 5117, 150Cr14 and 1066. There is practically no corrosion process in structural steel 321H, since it has a minimum iron content compared with the other studied grades and significant amounts of chromium, nickel and, also, the presence of titanium. The study of the inhibiting properties of $\text{Na}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Zn}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ in a corrosive environment with respect to the considered steel grades showed that the coordination compound has such properties. The inhibitor exhibits the best protective effect for all steel grades in the corrosive medium concentration in the range from 1 to $5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$; a further increase in the concentration leads to a decrease in the protective effect. It is established that the isolated zinc oxide can be effectively used to obtain a coordination compound with inhibiting properties.

Keywords: inhibitor, corrosion, galvanic waste, gravimetry.

✉ *Nikita Suksin, e-mail:* suxin@udman.ru

ВВЕДЕНИЕ

При эксплуатации различных изделий из металлов и сплавов происходит их коррозия - самопроизвольный процесс взаимодействия металла с окружающей средой, приводящий к ухудшению характеристик материала. Повышение эффективности коррозионной защиты стального оборудования является актуальной проблемой промышленности, одним из методов которой является использование ингибиторов [1]. Выбор ингибитора в каждом конкретном случае определяется степенью его защитного действия, экономическим и экологическим аспектами.

Результатом переработки отходов гальвано-химических производств является концентрат оксида цинка [2], использованный для получения координационного соединения $\text{Na}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Zn}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (KCZn), синтезированного при взаимодействии оксида цинка с нитрилотрисметилефосфоновой кислотой в присутствии избытка гидроксида натрия при температуре 60 – 80 °С, с последующим упариванием полученного раствора до образования кристаллов [3]. Известно, что комплексы органофосфоновых кислот с цинком являются эффективными ингибиторами коррозии стали в нейтральных и слабощелочных средах [4], в частности, применение KCZn в данных средах позволяет достигнуть максимального защитного эффекта более 90 % в интервале концентраций 3 – 30 мг·дм⁻³ [5]. Эффект торможения коррозионного процесса достигается за счет образования на поверхности металла пассивных пленок, состоящих из гетероциклических соединений Zn, Fe с лигандами NTP [6].

Целью представленной работы является изучение ингибирующих свойств полученного координационного соединения цинка для защиты от коррозии различных видов стали в слабокислой среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Испытания коррозионной стойкости образцов стали различных марок, с отличающимся химическим составом (табл. 1), проводили согласно ГОСТ 9.912-89 [7]. Сущность метода заключалась в определении потери массы стальных образцов за время их пребывания в испытываемых средах, с последующей оценкой защитной способности ингибитора по изменению удельной скорости коррозии.

Таблица 1. Химический состав стали
Table 1. Chemical compound of steel

Состав, % Compound, %	Марка стали / Steel grade					
	20X 5117	12X18H10T 321H	У12 W1-11-1/2	9XC 150Cr14	65Г 1066	5ХНМ L6
Fe	~ 97	~ 67	~ 97	~ 94	~ 97	~ 97
C	0.17 – 0.23	<0.12	1.16 – 1.23	0.85 – 0.95	0.62 – 0.7	0.5 – 0.6
Si	0.17 – 0.37	<0.8	0.17 – 0.33	1.2 – 1.6	0.17 – 0.37	0.1 – 0.4
Mn	0.5 – 0.8	<2.0	0.17 – 0.33	0.3 – 0.6	0.9 – 1.2	0.5 – 0.8
Cr	0.7 – 1.0	17.0 – 19.0	<0.2	0.95 – 1.25	<0.25	0.5 – 0.8
Ni	<0.3	9.0 – 11.0	<0.25	<0.35	<0.25	1.4 – 1.8
Cu	<0.3	<0.3	<0.25	<0.3	<0.2	<0.3
Ti		0.4 – 1.0		<0.03		
Mo				<0.2		0.15 – 0.3
W				<0.2		
V				<0.15		

Образцы шлифовали наждачной бумагой с последовательно убывающей величиной зерна абразива до придания поверхности гладкого блестящего вида, после чего их промывали водопроводной водой, протирали фильтровальной бумагой, ополаскивали дистиллированной водой, обезжиривали спиртом, высушивали и взвешивали на аналитических весах ВЛР-200 с погрешностью ± 0.05 мг. Подготовленные образцы, подвешенные на леске, помещали в стеклянные сосуды с 10%-ным водным раствором гексагидрата трихлорида железа (коррозионная среда), объем которого должен быть не менее 10 см^3 на 1 см^2 площади поверхности образцов. Продолжительность испытаний, проводимых в стационарных условиях при комнатной температуре, составила 24 часа.

Исходный раствор ингибитора с концентрацией $1000 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$ готовили растворением его точной навески в дистиллированной воде. Для определения защитного эффекта КСЗп проводили серию испытаний в коррозионной среде с варьируемой концентрацией ингибитора ($C_{инг}$) 0; 1; 5; 10; 50; 100 $\text{мг}\cdot\text{дм}^{-3}$. После испытаний образцы вновь промывали водопроводной водой, ополаскивали дистиллированной, высушивали фильтровальной бумагой и взвешивали на весах.

Среднюю удельную скорость общей коррозии (V_m), $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$, рассчитывали по формуле:

$$V_m = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \cdot 10^4,$$

где Δm – суммарная потеря массы параллельных образцов, г; S – суммарная площадь поверхности параллельных образцов, см^2 ; t – продолжительность испытания, ч.

Степень защиты в % вычисляли по формуле:

$$Z = \frac{V_{m_0} - V_{m_i}}{V_{m_0}} \cdot 100\%,$$

где V_{m_0} – скорость коррозии образцов в фоне, $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$; V_{m_i} – скорость коррозии образцов в ингибированных средах, $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемые образцы стали относятся, преимущественно, к износостойким и легированным сплавам, в составе которых железо является основным компонентом (до 97 %) (табл. 1). В соответствии с теорией электрохимической коррозии процесс обусловлен работой огромного количества короткозамкнутых микрогальванических элементов на поверхности металла [8]. На анодных участках происходит окисление металла с последующим переходом ионов в раствор:



Катодная реакция, лимитирующая скорость процесса, ускоряется в присутствии растворенного кислорода (реакция деполяризации):



и тогда суммарная реакция, протекающая на поверхности стали, имеет вид:



Гидратированный оксид железа $\text{FeO}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ образует диффузионно-барьерный слой на поверхности железа, через который проникает кислород, окисляя его до $\text{Fe}(\text{OH})_3$, делая процесс необратимым.



Результаты испытаний исследуемых образцов стали на коррозионную стойкость стандартным методом в электролите и в присутствии ингибитора КСЗп представлены в табл. 2 и рис. 1 (скорость коррозии).

Таблица 2. Результаты коррозионных испытаний ингибитора

Table 2. Results of inhibitor corrosion tests

Марка стали Steel grade	$C_{инг}$, мг·дм ⁻³	V_{m0}/V_{mi} , г·м ⁻² ·ч ⁻¹	Z, %	Марка стали Steel grade	$C_{инг}$, мг·дм ⁻³	V_{m0}/V_{mi} , г·м ⁻² ·ч ⁻¹	Z, %
20X 5117	0	40.625		9ХС 150Cr14	0	34.319	
	1	16.765	58.73		1	13.101	61.83
	5	12.135	70.13		5	13.673	60.16
	10	19.167	52.82		10	28.099	18.12
	50	21.406	47.31		50	24.701	28.03
	100	20.168	50.36		100	21.224	38.16
12X18Н10Т 321Н	0	1.702	-	65Г 1066	0	37.988	
	1	6.988	-		1	13.507	64.44
	5	5.566	-		5	17.931	52.80
	10	2.707	-		10	29.179	23.19
	50	3.787	-		50	29.330	22.79
	100	3.895	-		100	22.760	40.09
У12 W1-11-1/2	0	25.104		5ХНМ L6	0	45.565	
	1	23.863	4.94		1	44.221	2.95
	5	16.780	33.16		5	19.411	57.40
	10	22.738	9.43		10	36.243	20.46
	50	26.448	-		50	33.727	25.98
	100	30.777	-		100	24.254	46.77

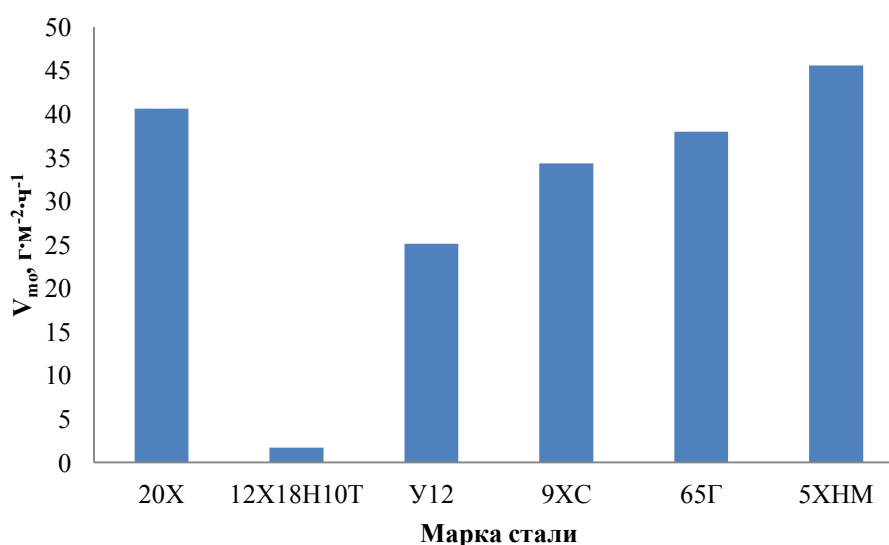


Рис. 1. Удельная скорость коррозии стали [7]

Fig. 1. Specific steel corrosion rate [7]

Согласно результатам ускоренного химического определения образцов стали на стойкость к электрохимической коррозии в стандартных условиях максимальная удельная скорость зафиксирована для марки стали 5ХНМ; несколько меньшими величинами скорости коррозии характеризуются марки 20X, 9ХС и 65Г (рис. 1). Как мы полагаем, инструментальная сталь 5ХНМ имеет высокую скорость коррозии благодаря большому разнообразию легирующих компонентов в ее составе, но в малых количествах, что создает благоприятные условия для работы гальванических пар. Для образцов конструкционной 20X, легированной 9ХС и конструкционной 65Г сталей наблюдается существенная скорость

коррозии, которая, по-видимому, также обусловлена присутствием легирующих металлов лишь в малом количестве, что не позволяет осуществлять им защитные свойства в полной мере. Практически отсутствует коррозионный процесс у конструкционной стали 12X18H10T, поскольку она имеет в составе минимальное содержание железа, по сравнению с другими исследуемыми марками, и значительные количества хрома, никеля, а также наличие титана.

Изучение ингибирующих свойств $\text{Na}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Zn}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ в коррозионной среде по отношению к рассматриваемым маркам стали показало, что это координационное соединение обладает данными свойствами (табл. 2, рис. 2). Наибольший защитный эффект ингибитор проявляет в диапазоне концентраций от 1 до $5 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ для всех марок стали; дальнейшее увеличение его концентрации ведет к снижению защитного эффекта. Как видно (рис. 2), степень защиты исследуемых марок стали в присутствии КСЗп можно наблюдать по уменьшению скорости удельной коррозии, отличающейся по величине для разных марок, что обусловлено их химическим составом. Для марки 5ХНМ удельная скорость коррозии уменьшилась в 2.5 раза, марки 65Г в – 2.8 раза и для марки 20Х в – 3.4 раза в оптимальном диапазоне концентраций $\text{Na}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Zn}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ в электролите. Следует отметить, что поскольку сталь 12X18H10T практически не подвержена коррозии в стандартном электролите, то действие ингибитора отсутствует во всем интервале концентраций.

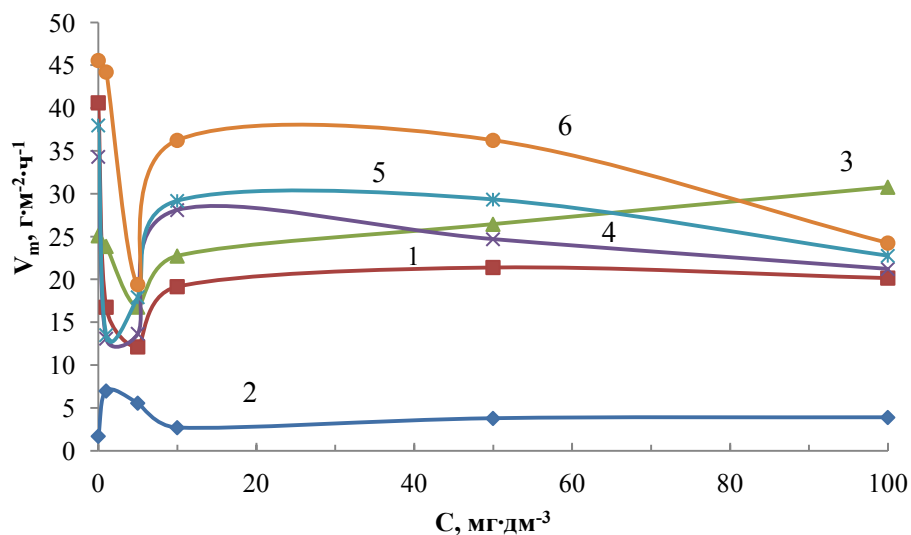


Рис. 2. Скорость коррозии в присутствии ингибитора $\text{Na}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Zn}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ стали:
1 – 20Х, 2 – 12Х18Н10Т, 3 – У12, 4 – 9ХС, 5 – 65Г, 6 – 5ХНМ

Fig. 2. Corrosion rate in the presence of inhibitor $\text{Na}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Zn}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ steel:
1 – 5117, 2 – 321Н, 3 – W1-11-1/2, 4 – 150Cr14, 5 – 1066, 6 – L6

Наиболее эффективное защитное воздействие (70.13 %) ингибитора с концентрацией $5 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ зафиксировано для образца стали 20Х (табл. 2), в то время как для марок стали У12 и 5ХНМ степень защиты с данной концентрацией вещества составляет всего 33.16 % и 57.40 % соответственно.

Образцы стали 9ХС и 65Г (табл. 2) достигают свою максимальную степень защиты в 61.83 и 64.44 % при концентрации ингибитора $1 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Как было указано выше, ингибирующее действие $\text{Na}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Zn}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ обусловлено образованием поверхностных пленок, поэтому стали, имеющие схожий качественный и количественный химический состав, обладают близкими значениями степени защиты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществление синтеза координационного соединения $\text{Na}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Zn}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ показало эффективность проведенного процесса разделения отходов гальванического производства и высокую чистоту полученного оксида цинка.

Проведено исследование образцов стали ускоренным химическим методом на стойкость к коррозии в стандартном электролите и в присутствии синтезированного ингибитора разной концентрации. Удельная скорость коррозии в стандартных условиях для исследуемых марок стали имеет различное значение, что обусловлено их химическим составом.

Установлено, что полученный ингибитор обладает защитными свойствами и в кислой среде, при этом его оптимальная концентрация в условиях эксперимента варьируется в интервале от 1 до 5 мг·дм⁻³. Наибольший эффект защитного воздействия ингибитора с концентрацией 5 мг·дм⁻³ зафиксирован для образца стали 20Х.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бекназаров Х. С., Джалилов А. Т., Останов У. Ю., Эркаев А. М. Ингибирование коррозии стали олигомерными ингибиторами коррозии в различных средах // Пластические массы. 2013. № 8. С. 36-39.
2. Петров В. Г., Суксин Н. Е. Утилизация твердых отходов гальванического производства по нанесению цинковых покрытий // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 4. С. 106-110.
<https://doi.org/10.25750/1995-4301-2020-4-106-110>
3. Ковальчук А. П., Иванова Н. А. Состав для ингибирования солеотложений и коррозии // Патент РФ № 2115631, 1998.
4. Варфоломеев М. А., Герасимов А. В., Ракипов И. Т., Нургалиев Д. К., Лужецкий А. В., Габидуллин И. И. Разработка эффективного ингибитора солеотложений на основе органофосфоновых соединений в водно-спиртовом растворителе // Химия и технология топлив и масел. 2014. № 6. С. 84-86.
5. Чаусов Ф. Ф., Сомов Н. В., Наймушина Е. А., Шабанова И. Н. Ингибитор коррозии и(или) солеотложений // Патент РФ № 2528540, 2014.
6. Chausov F. F., Kazantseva I. S., Reshetnikov S. M., Lomova N. V., Maratkanova A. N., Somov N. V. Zinc and cadmium nitrilotris(methylenephosphonate)s: A comparative study of different coordination structures for corrosion inhibition of steels in neutral aqueous media // ChemistrySelect, 2020, vol. 5, no. 43, pp. 13711-13719.
<https://doi.org/10.1002/slct.202003255>

REFERENCES

1. Beknazarov Kh. S., Dzhaliilov A. T., Ostanov U. Yu., Erkaev A. M. Ingibirovanie korrozii stali oligomernymi ingibitorami korrozii v razlichnykh sredakh [Corrosion Inhibition of Steel by Oligomeric Corrosion Inhibitors in Various Environments]. *Plasticheskie massy* [Plastics], 2013, no. 8, pp. 36-39. (In Russian).
2. Petrov V. G., Suksin N. E. Utilizatsiya tverdykh otkhodov gal'vanicheskogo proizvodstva po naneseniyu tsinkovykh pokrytiy [Disposal of solid waste from electroplating production for applying zinc coatings]. *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya* [Theoretical and Applied Ecology], 2020, no. 4, pp. 106-110. (In Russian).
<https://doi.org/10.25750/1995-4301-2020-4-106-110>
3. Koval'chuk A. P., Ivanova N. A. Sostav dlya ingibiirvaniya soleotlozheniy i korrozii [Compozition for Inhibiting Salt Formation and Corrosion]. *Patent RU 2115631*, 1998.
4. Varfolomeev M. A., Gerasimov A. V., Rakipov I. T., Nurgaliev D. K., Luzhetskii A. V., Gabidullin I. I. Development of an Effective Scale Inhibitor Based on Organophosphonic Compounds in an Aqueous-Alcohol Solvent. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2015, vol. 50, pp. 584-587.
<https://doi.org/10.1007/s10553-015-0567-z>
5. Chausov F. F., Somov N. V., Naymushina E. A., Shabanova I. N. Ingibitor korrozii i(ili) soleotlozheniy [Corrosion and/or Scale Inhibitor]. *Patent RU 2528540*, 2014.
6. Chausov F. F., Kazantseva I. S., Reshetnikov S. M., Lomova N. V., Maratkanova A. N., Somov N. V. Zinc and cadmium nitrilotris(methylenephosphonate)s: A comparative study of different coordination structures for corrosion inhibition of steels in neutral aqueous media. *ChemistrySelect*, 2020, vol. 5, no. 43, pp. 13711-13719.
<https://doi.org/10.1002/slct.202003255>

7. ГОСТ 9.912-89. (СТ СЭВ 6446-88). Единая система защиты от коррозии и старения. Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии, 1991.

8. Улиг Г. Г., Ревы Р. У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Пер. с англ., под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1989. 456 с.

7. GOST 9.912-89. (ST SEV 6446-88). Eedinaya sistema zashchity ot korrozii i stareniya. Stali i splavy korrozionnostoykiye. Metody uskorennykh ispytaniy na stoykost' k pittingovoy korrozii [GOST 9.912-89. ST SEV 6446-88. Unified system of corrosion and ageing protection. Corrosion-resistant steels and alloys. Method of accelerated tests for resistance to pitting corrosion], 1991.

8. Uhlig H. H., Revie R. W. *Corrosion and Corrosion Control. An Introduction to Corrosion Science and Engineering*. USA, John Wiley & Sons, Inc., 1985. 441 p.

*Поступила 10.02.2022; после доработки 14.03.2022; принята к опубликованию 25.03.2022
Received 10 February 2022; received in revised form 14 March 2022; accepted 25 March 2022*

Информация об авторах

Суксин Никита Евгеньевич, инженер-исследователь, УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск, Российская Федерация, e-mail: nutrelun@mail.ru

Шумилова Марина Анатольевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск, Российская Федерация

Казанцева Ирина Сергеевна, младший научный сотрудник УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск, Российская Федерация

Information about the authors

Nikita E. Suksin, Researcher Engineer, Udmurt Federal Research Center UB RAS, Izhevsk, Russian Federation, e-mail: nutrelun@mail.ru

Marina A. Shumilova, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Udmurt Federal Research Center UB RAS, Izhevsk, Russian Federation

Irina S. Kazantseva, Junior Researcher, Udmurt Federal Research Center UB RAS, Izhevsk, Russian Federation