

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»  
Институт химии и энергетики  

---

(наименование института полностью)

Кафедра \_\_\_\_\_ Химическая технология и ресурсосбережение \_\_\_\_\_  
(наименование)

18.04.01 Химическая технология  
(код и наименование направления подготовки)

Химия и технология продуктов основного органического и нефтехимического синтеза  
(направленность (профиль))

## **ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)**

на тему Исследование коррозии сварных конструкций установки синтеза 4,4-  
диметил-1,3-диоксана

Студент

И.Р. Усманов

(И.О. Фамилия)

\_\_\_\_\_  
(личная подпись)

Научный  
руководитель

д.х.н., проф. Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

## Содержание

Введение .....	3
1 Аналитический обзор .....	9
1.1 Химизм производства ДМД .....	9
1.2 Технологическая схема установки синтеза ДМД .....	13
1.3 Коррозионная устойчивость стали 10X17H13M2T .....	19
1.4 Электрохимическое поведение стали 10X17H13M2T в кислотах.	20
1.5 Электрохимическое поведение железа и нержавеющей сталей в хлорной кислоте .....	27
1.6 Состояние вопроса и постановка задач исследования ...	31
2 Методики экспериментов .....	34
2.1 Реактивы и вспомогательные материалы .....	34
2.2 Электрохимические исследования границы металл – раствор . . . .	35
2.2.1 Экспериментальная установка .....	35
2.2.2 Потенциодинамические измерения .....	37
3 Результаты электрохимических исследований и их обсуждение . . . .	42
3.1 Коррозия в различных кислотах и их смесях .....	42
3.2 Испытания ингибиторов коррозии .....	52
Заключение .....	68
Список используемых источников .....	70

## Введение

На ООО «Тольяттикаучук» при производстве изопрена эксплуатируется установка синтеза 4,4-диметил-1,3-диоксана (МДМ). Слабоокислая водная фаза установки содержит хлорную, фосфорную и муравьиную кислоты концентрацией менее процента. Однако температура в установке достигает 90 – 100°С. Такие технологические параметры раствора являются достаточно жесткими и могут вызвать коррозию даже кислотостойких нержавеющей сталей, в том числе стали 10X17H13M2T, из которой выполнена установка и ее обвязка.

И действительно, как видно на рисунке 1, в течение многолетней эксплуатации на сварных швах возникли сквозные свищи с образованием засохших подтеков.

### **Актуальность и научная значимость исследования:**

Текущий ремонт установки синтеза ДМД представляет значительные технические проблемы и затраты времени. С учетом регулярности возникновения проблемы коррозии швов представляет практический интерес выяснение причин возникновения коррозии и предотвращение коррозии в будущем.

**Объект исследования:** нержавеющая сталь 10X17H13M2T.

**Предмет исследования:** процесс коррозии нержавеющей стали 10X17H13M2T в различных агрессивных средах.

**Цель исследования:** выявление условий предотвращения коррозии узлов установки синтеза ДМД.

**Гипотезы исследования:** основные проблемы, которые могут возникнуть при решении задачи предотвращения или значительного замедления коррозии стали 10X17H13M2T в условиях работы установки синтеза ДМД:

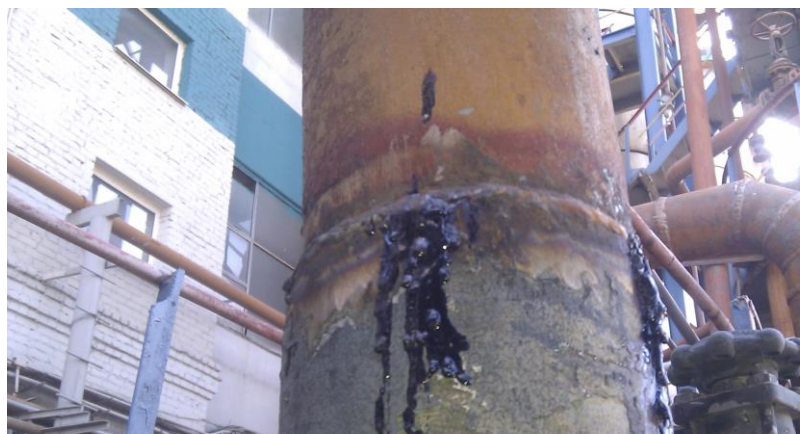


Рисунок 1 – Состояние некоторых узлов  
установки синтеза ДМД

– Поверхность стали, особенно у сварных швов, неоднородна по химическому составу и физическому состоянию. Это в обязательном порядке обуславливает электрохимическую коррозию стали. При этом наиболее активные участки поверхности работают в анодном режиме (растворение стали), а на других локализуется катодный процесс восстановления деполяризатора. Поверхность стали покрыта пленкой в основном из соединений железа, хрома и молибдена.

– Растворение стали на анодных участках происходит путем диффузии ионов железа в пленке от металла в раствор. Деполяризатор (ионы  $\text{ClO}_4^-$ ) на катодных участках диффундируют через пленку в обратном направлении и восстанавливаются между пленкой и металлом до хлорид-ионов. В свою очередь, хлорид-ионы образуют легко растворимые соединения железа, что резко усиливает коррозию железа.

Образование агрессивных хлорид-ионов в процессе катодной деполяризации сталей отличает коррозию в хлорной кислоте от коррозии в других кислотах, где происходит водородная деполяризация. Поэтому среда хлорной кислоты делает защиту нержавеющей сталей от коррозии трудновыполнимой. Хлорид-ионы накапливаются в труднодоступных местах, например, под прокладками между фланцами, в раковинах на внутренней поверхности сварных швов, вследствие чего наблюдается повышенная коррозия в таких местах. Это приводит к изъязвлению фланцев (щелевая коррозия) и усиленной коррозии в раковинах сварных швов.

– На поверхности стали 10X17H13M2T в фосфорной кислоте образуются защитные пленки. Поэтому есть смысл проверить скорость коррозии стали в этой кислоте в условиях работы установки.

– Возможно, в смеси хлорной и фосфорной кислот коррозия стали 10X17H13M2T будет протекать с меньшей скоростью, чем в хлорной. Необходимо проверить это предположение.

– Коррозия стали 10X17H13M2T протекает как по всей поверхности, так и, в основном, по питтинговому механизму. Универсальным методом снижения коррозии по всем механизмам является использование ингибиторов коррозии.

Необходимо подобрать ингибитор, не влияющий на технологические параметры процесса в установке. Ингибитор должен быть химически стабильным при 90 – 100°C, оказывать максимальную эффективность при минимальной концентрации и быть растворимым в органической фазе установки.

– После подбора ингибитора коррозии целесообразно проверить его действие на реальной водной фазе установки синтеза ДМД.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

– Определить скорость коррозии стали 10X17H13M2T в 1% хлорной кислоте при 90°C;

– Определить скорость коррозии стали 10X17H13M2T в 1% фосфорной кислоте при 90°C;

– Определить скорость коррозии стали 10X17H13M2T в смеси 1% хлорной кислоты и 0,5% фосфорной кислоты при 90°C;

– Подобрать эффективный ингибитор коррозии стали 10X17H13M2T хлорной кислоте при 90°C;

– Определить скорость коррозии стали 10X17H13M2T в реальной водной фазе установки синтеза ДМД без ингибитора коррозии и с ним.

**Теоретико-методологическую основу** исследования составили:

Научная литература по исследованию коррозии нержавеющей стали, а также учебные пособия по теории и методам исследования коррозии металлов.

**Методы исследования:**

Аналитический обзор научной литературы, экспериментальный потенциодинамический метод исследования коррозии металлов.

**Научная новизна исследования:**

– Впервые исследована скорость коррозии стали 10X17H13M2T в хлорной кислоте;

– Впервые исследована скорость коррозии стали 10X17H13M2T в смеси фосфорной и хлорной кислот;

– Впервые определена скорость коррозии стали 10X17H13M2T в реальной водной фазе установки синтеза ДМД.

**Теоретическая значимость исследования:**

Результаты исследования представляют теоретический интерес с точки зрения объяснения результатов потенциодинамических исследований.

**Практическая значимость исследования:**

Результаты исследования позволили выдать практические рекомендации по предотвращению коррозии узлов установки синтеза ДМД.

**Достоверность и обоснованность результатов исследования** обеспечивались точным соблюдением методик и инструкций при проведении эксперимента, использованием современных методов обработки результатов экспериментов.

**Личное участие автора** в организации и проведении исследования состоит в аналитическом поиске научной литературы, участии в проведении экспериментального исследования, обработке и обобщения полученных результатов.

**На защиту выносятся результаты исследования:**

1. Скорости коррозии стали 10X17H13M2T в 1% хлорной кислоте при 90°C;

2. Скорости коррозии стали 10X17H13M2T в 1% фосфорной кислоте при 90°C;

3. Скорости коррозии стали 10X17H13M2T в 1% фосфорной кислоте при 90°C;

4. Скорости коррозии стали 10X17H13M2T в смеси 1% хлорной кислоты и 0,5% фосфорной кислоты при 90°C;

5. Подбора эффективного ингибитора коррозии стали 10X17H13M2T хлорной кислоте при 90°C.

6. Скорости коррозии стали 10X17H13M2T в реальной водной фазе установки синтеза ДМД без ингибиторов коррозии и с ними при 90°C.

### **Структура магистерской диссертации.**

Работа состоит из введения, трех частей, заключения, содержит 32 рисунка, 3 таблицы, список использованной литературы (31 источник). Основной текст работы изложен на 73 страницах.

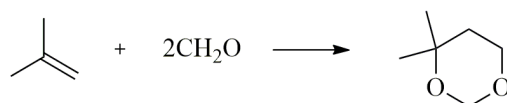
**Во введении** обосновываются актуальность темы исследования, определяются объект, предмет, цель, ведущая идея, выдвигается гипотеза и формулируются задачи работы, характеризуются научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов исследования.



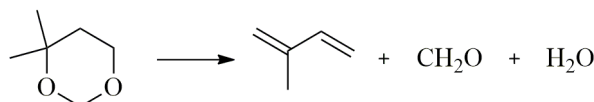
# 1 Аналитический обзор

## 1.1. Химизм производства ДМД

Синтез изопрена из изобутилена и формальдегида осуществляется в две стадии [1]. «Первая стадия заключается в конденсации изобутилена с формальдегидом в кислой среде с образованием ДМД:

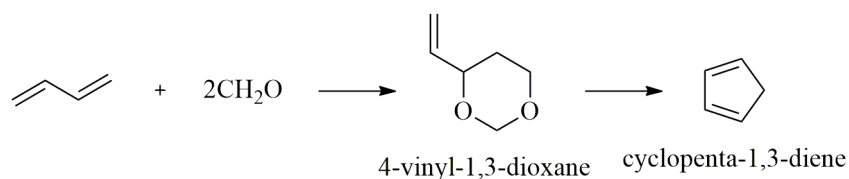


На второй стадии ДМД расщепляется на изопрен и формальдегид с выделением воды на кальцийфосфатном катализаторе:



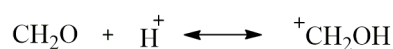
Выделяющийся формальдегид возвращается на первую стадию.

Обычно сопутствующие изобутилену непредельные углеводороды C<sub>4</sub> нормального строения, за исключением бутадиена, значительно уступают изобутилену по реакционной способности во взаимодействии с формальдегидом. При взаимодействии бутадиена с формальдегидом и последующем расщеплении продукта этой реакции образуется циклопентадиен – сильнейший каталитический яд полимеризации изопрена:

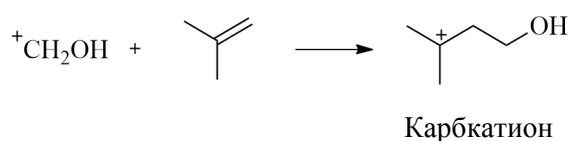


Поэтому на исходные С<sub>4</sub>-фракции налагаются жёсткие требования по содержанию бутадиена. Предварительного отделения других компонентов фракций не требуется, в условиях синтеза ДМД они практически не реагируют.

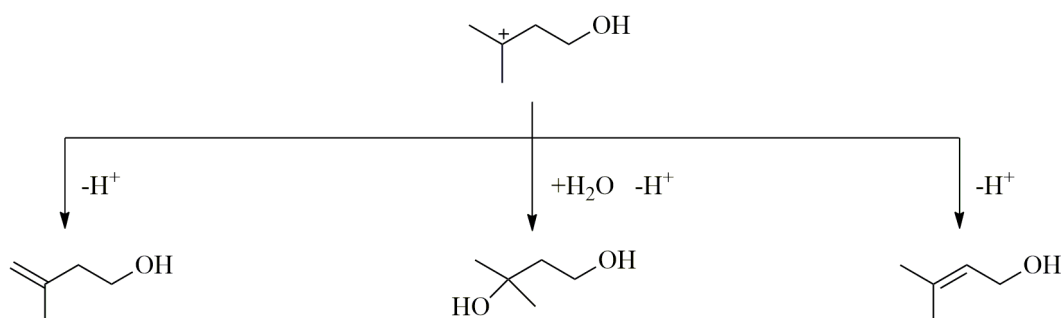
Первичным актом синтеза ДМД является присоединение иона водорода к кислородному атому карбонильной группы формальдегида:



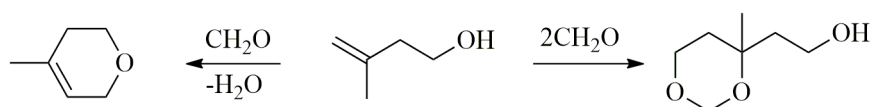
Эта реакция обратима и быстро достигает состояния равновесия. Значительно медленнее происходит электрофильная атака двойной связи изобутилена, определяющая скорость всей реакции:



Следующим шагом является стабилизация карбокатиона, которая протекает параллельно по трём направлениям, хотя приводит к образованию продуктов, находящихся в равновесии друг с другом:

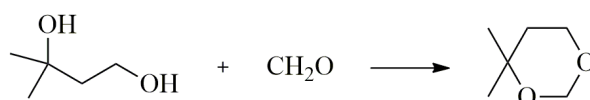


Как видно из схемы, при простом элиминировании протона из карбокатиона образуются два изомерных непредельных спирта – 3-метилбутен-3-ол и 3-метилбутен-2-ол. Поскольку путём дегидратации из обоих изомеров легко может быть получен изопрен, заманчивым представлялось бы направить процесс в сторону их преимущественного образования. Однако эти изоамиленовые спирты с высокой скоростью вступают в дальнейшее взаимодействие с формальдегидом, давая т.н. диоксановые спирты и пирановые соединения:



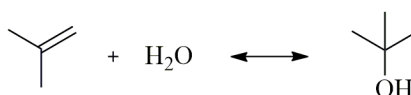
Эти вещества не только сами являются побочными продуктами, но, в свою очередь, служат родоначальниками цепи дальнейших превращений.

Третьим направлением превращения карбокатиона является отщепление иона водорода с одновременным присоединением молекулы воды, приводящее к образованию 3-метилбутандиола-1,3. Путём присоединения к нему формальдегида и получается целевой продукт – ДМД:

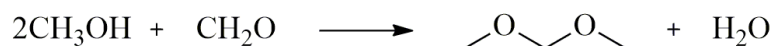


Помимо упомянутых, в процессе протекают следующие побочные реакции:

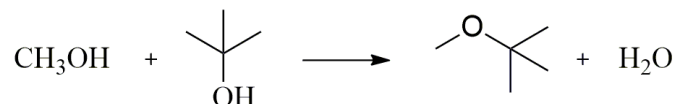
- гидратация изобутилена с образованием триметилкарбинола (ТМК)



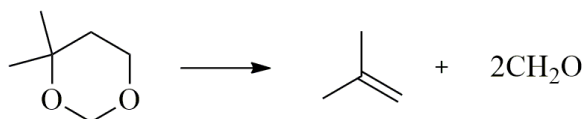
- взаимодействие метанола, присутствующего в качестве примеси в исходном формалине, с формальдегидом с образования метилаля



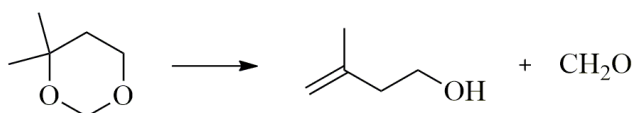
- взаимодействие метанола с ТМК с образованием метил-*трет*-бутилового эфира



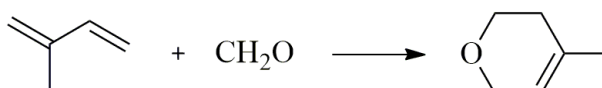
Вторая стадия процесса получения изопрена также сопровождается многочисленными побочными реакциями, наибольший удельный вес среди которых имеет распад ДМД на исходные продукты:



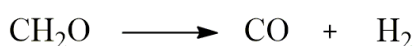
Отщепление от ДМД молекулы формальдегида приводит к образованию 3-метилбутен-3-ола:



Основным побочным продуктом разложения ДМД является метилдигидропиран (МДГП), образующийся при взаимодействии изопрена с формальдегидом:



Небольшая часть формальдегида, образующегося при разложении ДМД, подвергается крекингу:



При гидрировании изопрена водородом, выделяющимся по этой реакции, получаются амилены, при взаимодействии которых с формальдегидом образуются соответствующие диоксаны, которые, в свою очередь, подвергаются расщеплению с образованием гексадиенов.

В незначительной степени протекают также реакции олигомеризации изопрена, преимущественно с образованием его циклических димеров терпенового ряда. Эти углеводороды составляют основную часть так называемого «зелёного масла», которое способствует образованию кокса.

Важным вопросом для данного процесса является квалифицированное использование побочных продуктов. В основном это касается высококипящих побочных продуктов (ВПП) со стадии синтеза ДМД, доля которых в суммарном количестве отходов процесса превышает 90%.

Наиболее простым способом утилизации ВПП является их использование без предварительной обработки в качестве флотореагента в процессе обогащения руд цветных металлов, а также в виде технического жидкого топлива. Другим направлением утилизации ВПП является их вакуумное фракционирование с последующим квалифицированным использованием полученных фракций в соответствии с их составом и свойствами. Третье направление использования ВПП – каталитическое разложение их при температуре 350-400°C на изопрен, изобутилен и формальдегид. Фракция МДГП со стадии разложения ДМД также может подвергаться пиролизу при 450-500°C с получением дополнительных количеств изопрена и формальдегида».

## **1.2 Технологическая схема установки синтеза ДМД**

Технологическая схема синтеза [1] приведена на рисунке 2. «Реакция конденсации изобутилена с формальдегидом происходит при контакте двух взаимно нерастворимых фаз – формальдегидной шихты, содержащей

формальдегид с каталитическими кислотами – щавелевой и фосфорной, и изобутан-изобутиленовой фракции. Реакция является экзотермической, выделяется 63 кДж/моль ДМД. Синтез ДМД проводится под давлением 0,18-0,23 МПа при температуре 95 – 100°C, при которых изобутилен находится в жидком состоянии. Соотношение реагентов поддерживается близким к стехиометрическому.

Синтез ДМД осуществляется в трёх последовательно соединённых трубчатых реакторах, работающих по прямоточной схеме. Обезметанолённый формалин смешивается с раствором щавелевой и фосфорной кислот и рециркулирующим водным слоем; получаемая формальдегидная шихта насосом 1 через теплообменник 2, где подогревается паром до температуры 80-120°C, подаётся в нижнюю часть трубного пространства первого по ходу процесса реактора 4<sub>1</sub>. Изобутан-изобутиленовая фракция в смеси с возвратной широкой фракцией органических соединений, содержащей изобутан, изобутилен, метилаль, метанол, ТМК, подогревается паром до температуры 60-95°C в теплообменнике 3 и поступает в нижнюю часть реактора 4<sub>1</sub> через распределительное устройство. Для поддержания температурного режима конденсации и снятия тепла реакции в реакторах синтеза в межтрубное пространство каждого реактора подаётся охлаждённый паровой конденсат. Реакционная масса из реактора 4<sub>1</sub> поступает в реактор 4<sub>2</sub> и далее в реактор 4<sub>3</sub>. Реакционная масса из верхней части реактора 4<sub>3</sub> через теплообменник 5, охлаждаемый водой, поступает в ёмкость 6, в которой происходит разделение

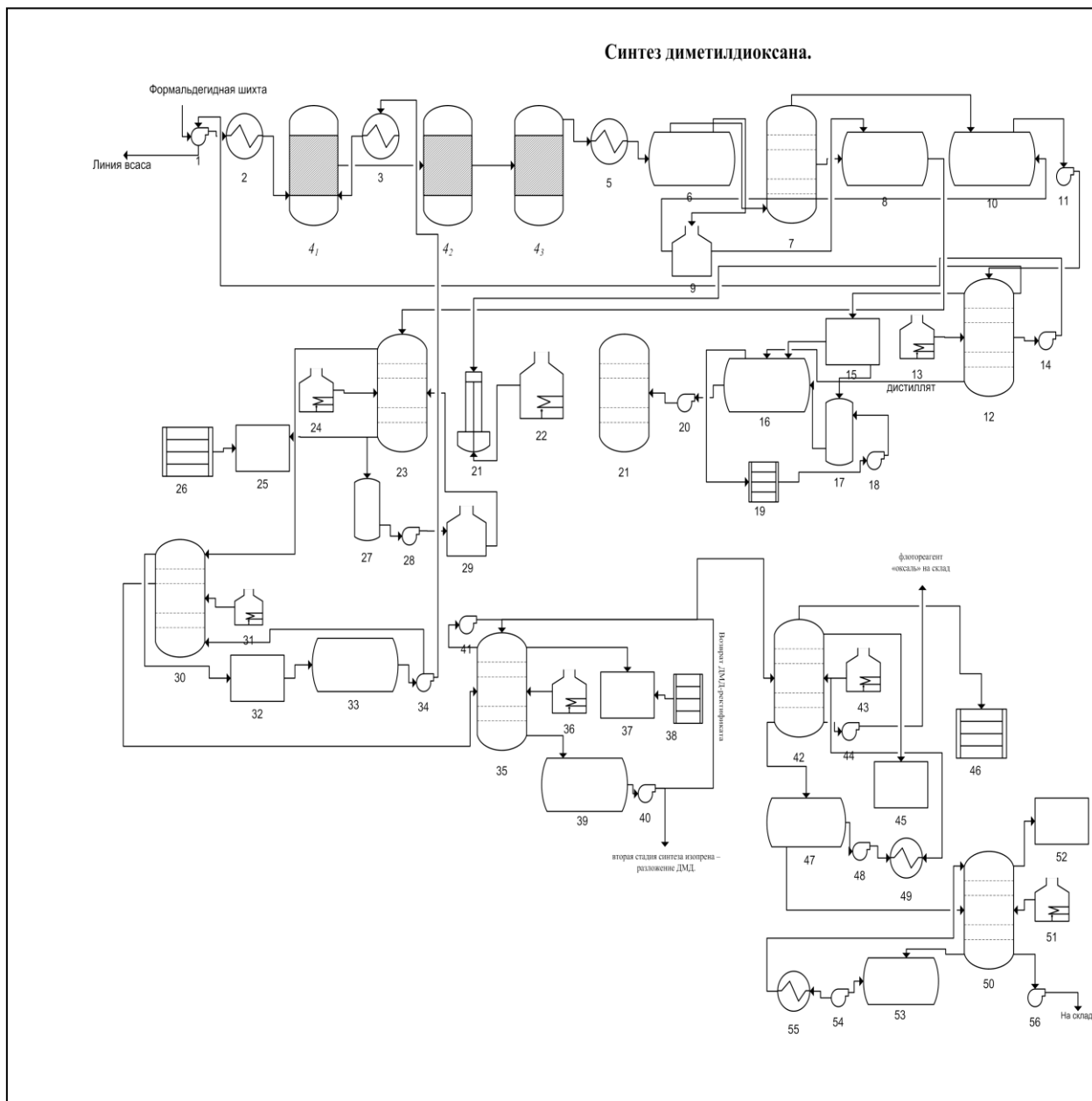


Рисунок 2 – Технологическая схема установки синтеза ДМД.

продуктов на две фазы: масляный слой, содержащий углеводороды, ДМД, ТМК, другие органические соединения, и водный слой, который содержит формальдегид, смесь кислот и растворённые продукты реакций.

Масляный слой из ёмкости 6 за счёт разности давлений поступает на отмывку от формальдегида и кислот в нижнюю часть отмывной колонны 7. Отмывка производится охлаждённым паровым конденсатом, движущимся противотоком. Давление в отмывной колонне выдерживается в пределах 0,14-0,18 МПа. Масляный слой после отмывки поступает в ёмкость 8 для отстаивания от унесённой воды и далее на переработку. Промывная вода из колонны 7 выводится в ёмкость 10.

Водный слой из ёмкости 6 выводится в отстойник 9, где отстаивается масляный слой, унесённый с водным слоем. Накопившийся масляный слой периодически выводится в ёмкость 8, водный слой поступает в ёмкость 10. В результате резкого снижения давления с 0,11-0,13 МПа до атмосферного в ёмкости 10 происходит выделение растворённых углеводородов  $C_4$  из водного слоя реакционной массы. Дегазированный водный слой насосом 11 подаётся в колонну 12 для упарки под вакуумом 0,06-0,08 МПа. Вакуум в системе создаётся парожекционной установкой. Вакуумная упарка позволяет вывести из процесса избыточное количество воды. Подвод тепла в колонну 12 осуществляется через выносной кипятильник 13, обогреваемый паром низкого давления. Кубовая жидкость колонны 12 – упаренный водный слой – насосом 14 подаётся в линию всаса насоса 1 как часть формальдегидной шихты.

Пары из верхней части колонны 12 направляются на конденсацию в дефлегматор 15. Дистиллят из дефлегматора сливается в ёмкость 16, а несконденсированные пары поступают в нижнюю часть скруббера 17 для абсорбции паров формальдегида и метанола. В качестве абсорбента в верхнюю часть скруббера 17 насосом 18 подаётся дистиллят из ёмкости 16, предварительно охлаждённый водой в холодильнике 19. Абсорбент из скруббера 17 возвращается в ёмкость 16. Из ёмкости 16 дистиллят колонны



12 насосом 20 подаётся в экстракционную колонну 21, где происходит извлечение части растворимых органических соединений (главным образом ДМД и ТМК) изобутан-изобутиленовой фракцией, поступающей на синтез ДМД. Экстракция проводится при температуре 20-40°C и давлении 1,8-2,3 МПа. Изобутан-изобутиленовая фракция через подогреватель 22 подаётся в нижнюю часть экстрактора 21, дистиллят колонны 12 поступает в его верхнюю часть. Экстракт, содержащий изобутан, изобутилен, ДМД, ТМК и незначительное количество других органических соединений, направляется в реакторы синтеза ДМД. Рафинат, представляющий собой водный раствор, содержащий 2-6% формальдегида, до 20% метанола и до 2% ТМК, направляется на концентрирование формальдегида, смешение со свежим формалином и отгонку метанола.

Масляный слой из ёмкости 8 самотёком поступает на ректификацию в колонну 23, где из масляного слоя отгоняется фракция углеводородов C<sub>4</sub>. Колонна 23 обогревается паром через выносной кипятильник 24. Пары углеводородов C<sub>4</sub> конденсируются в дефлегматоре 25, охлаждаемом водой, и в конденсаторе 26, охлаждаемом рассолом. Несконденсировавшиеся углеводороды направляются на абсорбцию. Дистиллят сливается в сборник 27, откуда насосом 28 подаётся в отстойник 29, где отстаивается от воды. Из отстойника 29 часть дистиллята возвращается в колонну 23 в виде флегмы, избыток откачивается на склад.

Кубовая жидкость колонны 23 за счёт разности давлений поступает в ректификационную колонну 30, где производится выделение широкой фракции органических соединений, содержащей углеводороды C<sub>4</sub>, метилаль, метанол, ТМК, для возврата её на синтез ДМД. Обогрев колонны 30 производится паром через выносной кипятильник 31. Широкая фракция с верха колонны 30 конденсируется в дефлегматоре 32 и собирается в ёмкость 33, откуда насосом 34 часть её подаётся на орошение колонны в виде флегмы, остальное количество широкой фракции возвращается через

теплообменник 3 в реакторный блок синтеза ДМД с целью снижения выхода побочных продуктов.

Кубовая жидкость колонны 30, содержащая ДМД, ВПП, ТМК, самотёком отводится в колонну 35 для выделения ДМД-ректификата в смеси с ТМК. Выделение ДМД осуществляется под вакуумом, создаваемом парожекционной установкой. Колонна 35 обогревается паром через выносной кипятильник 36. Пары ДМД и ТМК отбираются с верха колонны 35 и направляются на конденсацию в дефлегматор 37, охлаждаемый водой, и конденсатор 38, охлаждаемый рассолом. Дистиллят собирается в ёмкость 39, из которой насосом 40 часть ДМД-ректификата возвращается в колонну в виде флегмы, а остальное количество направляется на вторую стадию синтеза изопрена – разложение ДМД. Содержание примесей в ДМД-ректификате не должно превышать следующих величин (% масс.): ТМК – 7,5; метанола – 0,15; метилаля – 0,1; воды – 1,0; тяжёлого остатка – 0,2.

Кубовая жидкость колонны 35 – смесь высококипящих побочных продуктов (ВПП) – насосом 41 подаётся в колонну 42 для разделения под вакуумом на фракции. Подвод тепла в колонну 42 осуществляется через кипятильник 43. Кубовая жидкость колонны 42 – флотореагент «оксаль» – насосом 44 отводится на склад. Пары с верха колонны 42 конденсируются в дефлегматоре 45, охлаждаемом водой, и в конденсаторе 46, охлаждаемом рассолом. Дистиллят – лёгкая фракция ВПП собирается в ёмкость 47, откуда насосом 48 через теплообменник 49, обогреваемый паром низкого давления, подаётся в виде флегмы в колонну 42. Избыток дистиллята направляется в ректификационную колонну 50 для выделения из лёгкой фракции ВПП диоксановых спиртов.

Колонна 50 обогревается паром через выносной кипятильник 51. Пары, выходящие с верхней части колонны 50, конденсируются в дефлегматоре 52. Дистиллят собирается в ёмкость 53, откуда насосом 54 через теплообменник 55, обогреваемый паром низкого давления, в качестве флегмы возвращается на орошение колонны 50. Избыток дистиллята

направляется на дальнейшую переработку. Кубовая жидкость колонны 50 – диоксановые спирты – насосом 56 направляется на склад».

### 1.3 Коррозионная устойчивость стали 10X17H13M2T

В таблице 1 приведен химический состав стали 10X17H13M2T и ее аналога по стандарту США AISI 316.

Таблица 1 – Химический состав нержавеющей стали 10X17H13M2T

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Mo	Cu	Fe
до 0,1	до 0,8	до 2	12–14	до 0,02	до 0,035	16–18	2–3	до 0,3	~61

В восстановительных жидких средах (сернистая, фтористоводородная, муравьиная, щавелевая кислоты) обычно применяют молибденсодержащие стали, в том числе и 10X17H13M2T. Механизм защитного действия молибдена, по-видимому, заключается в следующем. Он, по мере растворения стали, накапливается в поверхностном слое стали, т.к. скорость его коррозии при потенциалах, характерных для активного состояния стали, очень мала и обусловлена высокой химической стойкостью поверхностной пленки, которая не восстанавливается на катоде.

На рисунке 3 в обобщенном виде приведено изменение коррозионной стойкости некоторых высоколегированных сталей и сплавов в неорганических кислотах в зависимости от концентрации и температуры кислоты [2]. Область, расположенная выше кривой, соответствует скорости коррозии выше 0,1 мм в год. Область высокой коррозионной стойкости металла (скорость коррозии менее 0,1 мм в год) располагается ниже кривой.

Как следует из рисунка 3а, сталь 10X17H13M2T устойчива даже в кипящей азотной кислоте до 35% концентрации. Это обусловлено большим содержанием хрома, легко пассивирующегося в окислительных средах.

В соляной кислоте сталь 10X17H13M2T практически неустойчива даже при комнатной температуре. Напротив, сталь 10X17H13M2T устойчива даже в кипящей фосфорной кислоте концентрацией до 40%.

На рисунке 4 изображены данные по коррозионной стойкости нержавеющей стали в некоторых органических кислотах [16]. В кипящей уксусной кислоте сталь 10X17H13M2T устойчива вплоть до концентрации около 65%, в кипящей муравьиной – до 25%, в молочной устойчива при температурах ниже 100°C при любых концентрациях. Видно, что в органических кислотах хромоникелевые стали, легированные молибденом, имеют более высокую стойкость, чем стали без молибдена.

Анализируя стойкость стали 10X17H13M2T в кислых средах, следует отметить, что по возможности необходимо избегать в этих средах наличие хлорид - ионов, т.к. именно в этом случае стойкость указанной стали минимальна.

Данных по устойчивости стали 10X17H13M2T в хлорной кислоте найти не удалось.

#### **1.4 Электрохимическое поведение стали 10X17H13M2T в кислотах**

Типичная поляризационная кривая стали AISI 316 в серной кислоте приведена на рисунке 5 [3]. Эта кривая имеет ярко выраженные области для электрохимической поляризации с образованием пассивирующей пленки

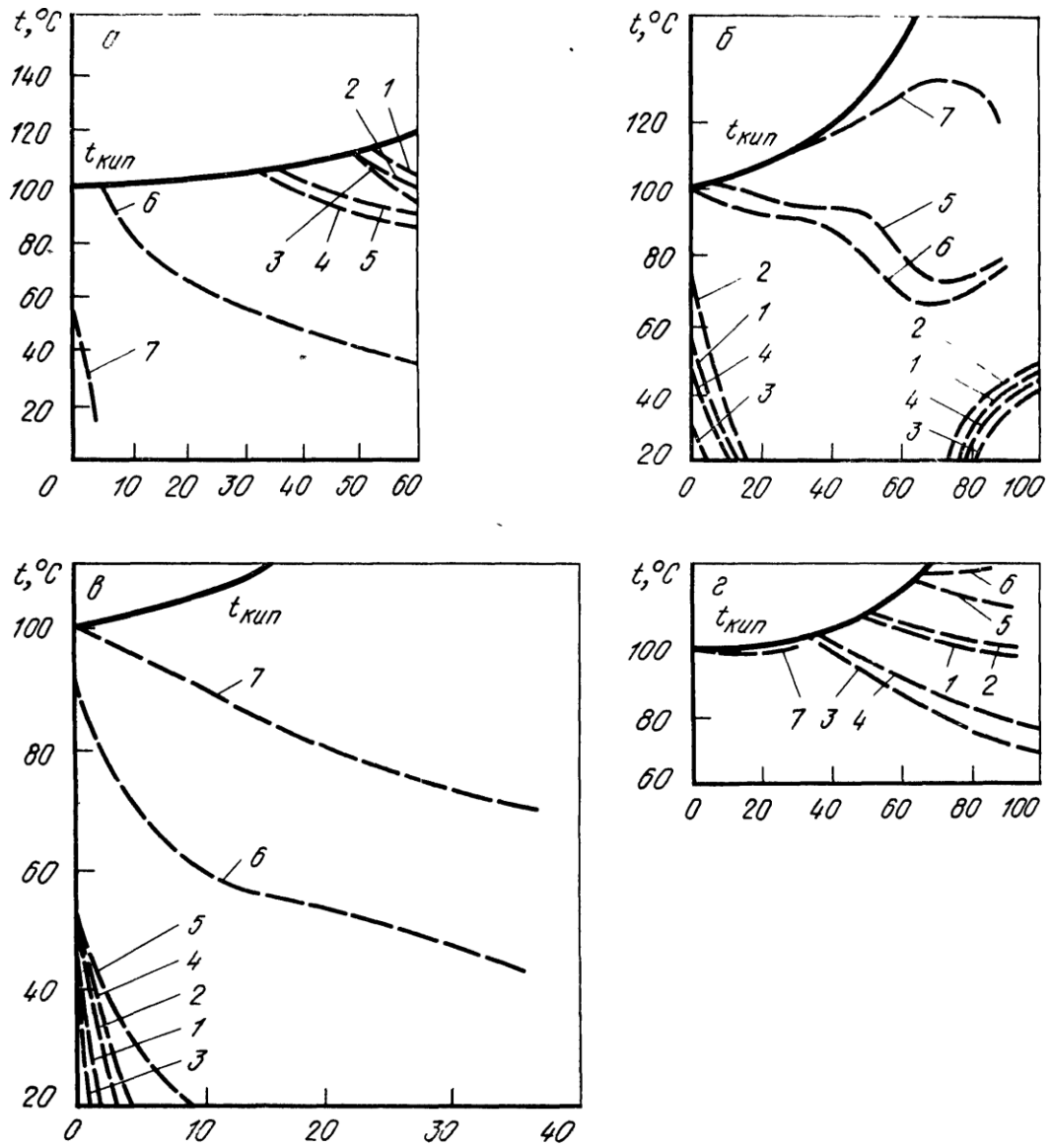


Рисунок 3 – Коррозионная стойкость сталей и сплавов в некоторых органических кислотах: *a* –  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; *б* –  $\text{HCO}_2\text{H}$ ; *в* –  $\text{C}_3\text{O}_6\text{O}_3$ .  
 1 – 08X22H6T; 2 – 08X21H6M2T; 3 – 12X18H10T; 4 – 10X17H13M2T;  
 5 – 08X17T; 6 – 08X17H15M3T

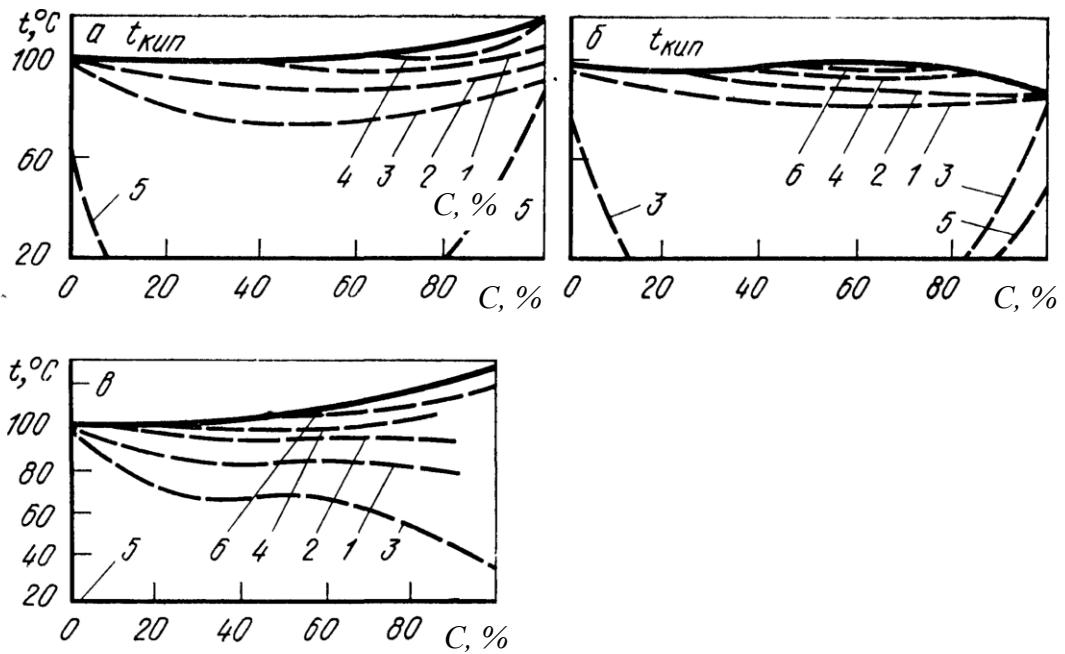


Рисунок 4 – Коррозионная стойкость сталей и сплавов в некоторых органических кислотах: *a* –  $CH_3COOH$ ; *б* –  $HCO_2H$ ; *в* –  $C_3O_6O_3$ .  
 1 – 08X22H6T; 2 – 08X21H6M2T; 3 – 12X18H10T; 4 – 10X17H13M2T;  
 5 – 08X17T; 6 – 08X17H15M3T

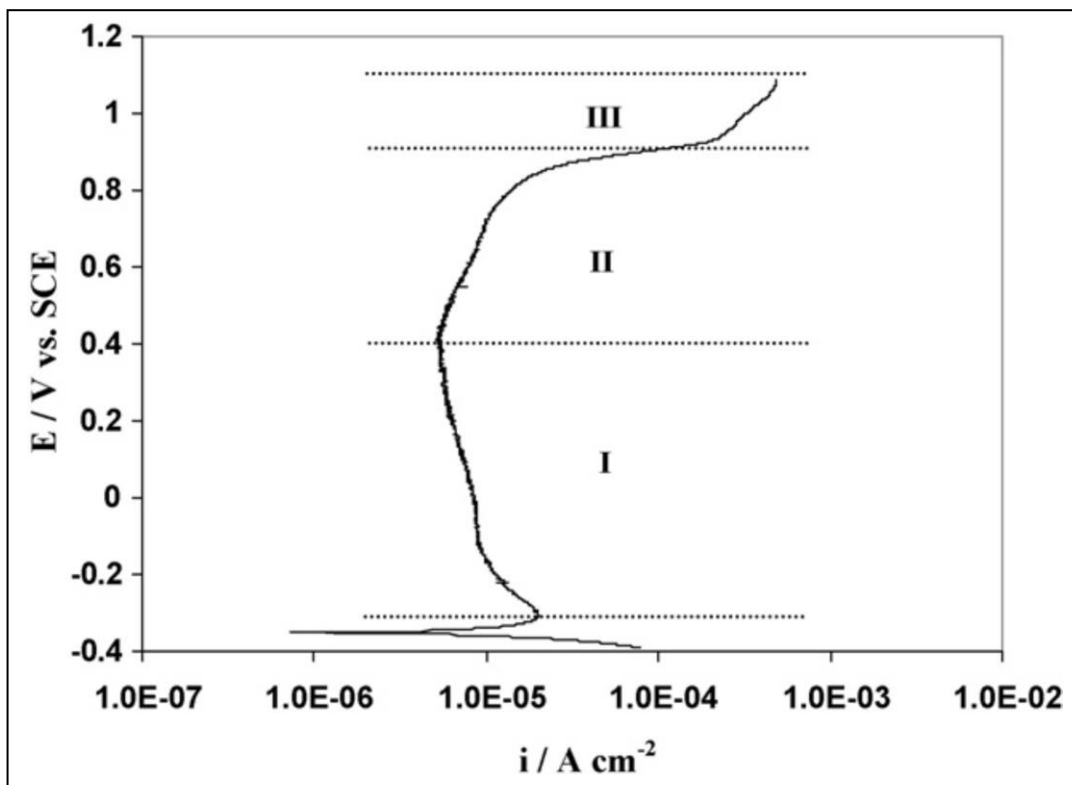


Рисунок 5 – Типичная потенциодинамическая поляризационная кривая стали AISI 316 в 0,05М серной кислоте.  
Участки кривой: I и II – пассивные, III – транспассивный

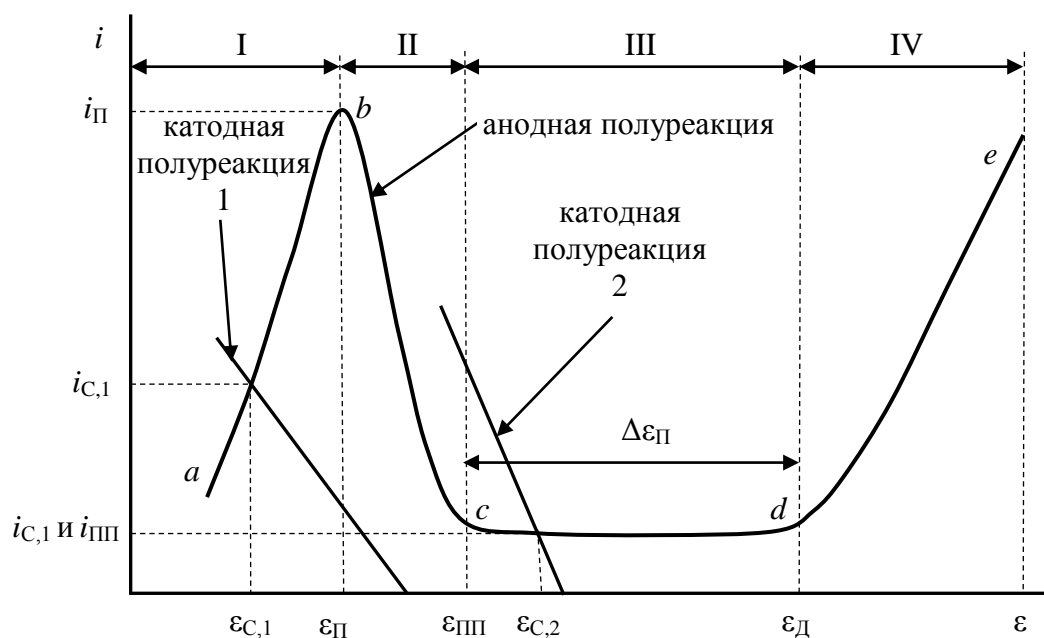


Рисунок 6 – Коррозионная диаграмма пассивирующегося металла: I – активное растворение; II – переход в пассивное состояние

(рисунок 6). При комнатной температуре плотная пленка образуется примерно в течение часа. Толщина пассивной пленки растет со временем за счет ионизации Cr и Fe и последующей диффузии ионов Cr(VI) и Fe(III) через пленку. Коэффициент диффузии ионов в пленке составляет  $10^{-17} \dots 10^{-16}$  см<sup>2</sup>/с.

В работе [4] показано, что плотность тока пассивации зависит от содержания хрома в стали и резко снижается при переходе от 13% к 18% хрома.

Поляризационная кривая стали AISI 316 в фосфорной кислоте [5] также содержит пассивную и транспассивную области, как показано на рисунке 7.

В работе [6] была изучена скорость коррозии в зависимости от температуры и концентрации кислоты. Показано, что толщина пленки линейно зависит от времени и стабилизируется примерно через 100 часов. Химический состав продуктов коррозии на поверхности металла был исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Установлено, что продукт коррозии представляет собой в основном смесь CrPO<sub>4</sub> и FePO<sub>4</sub>. Коррозионная стойкость стали повышается при увеличении содержания хрома в стали и составляет при 29% хрома и 20°C около 1 г/час×м<sup>2</sup>, а при 95°C – около 3 г/час×м<sup>2</sup>.

На рисунке 8 приведены циклические поляризационные кривые стали AISI 316 в соляной кислоте [7]. Видно, что на начальных циклах поляризации кривые не имеют пассивной области, и только при количестве циклов более пятидесяти на кривых появляется слабо выраженный пассивный участок. Это свидетельствует о том, что в солянокислых растворах сталь AISI 316 практически не пассивируется. Следует отметить, что пассивное состояние стали в соляной кислоте можно получить при повышении содержания молибдена до 5% и выше [4].

Следовательно, присутствие хлорид-ионов в различных растворах, в том числе и кислых, должно приводить к повышению скорости коррозии нержавеющей сталей. Имеется достаточно много исследований,



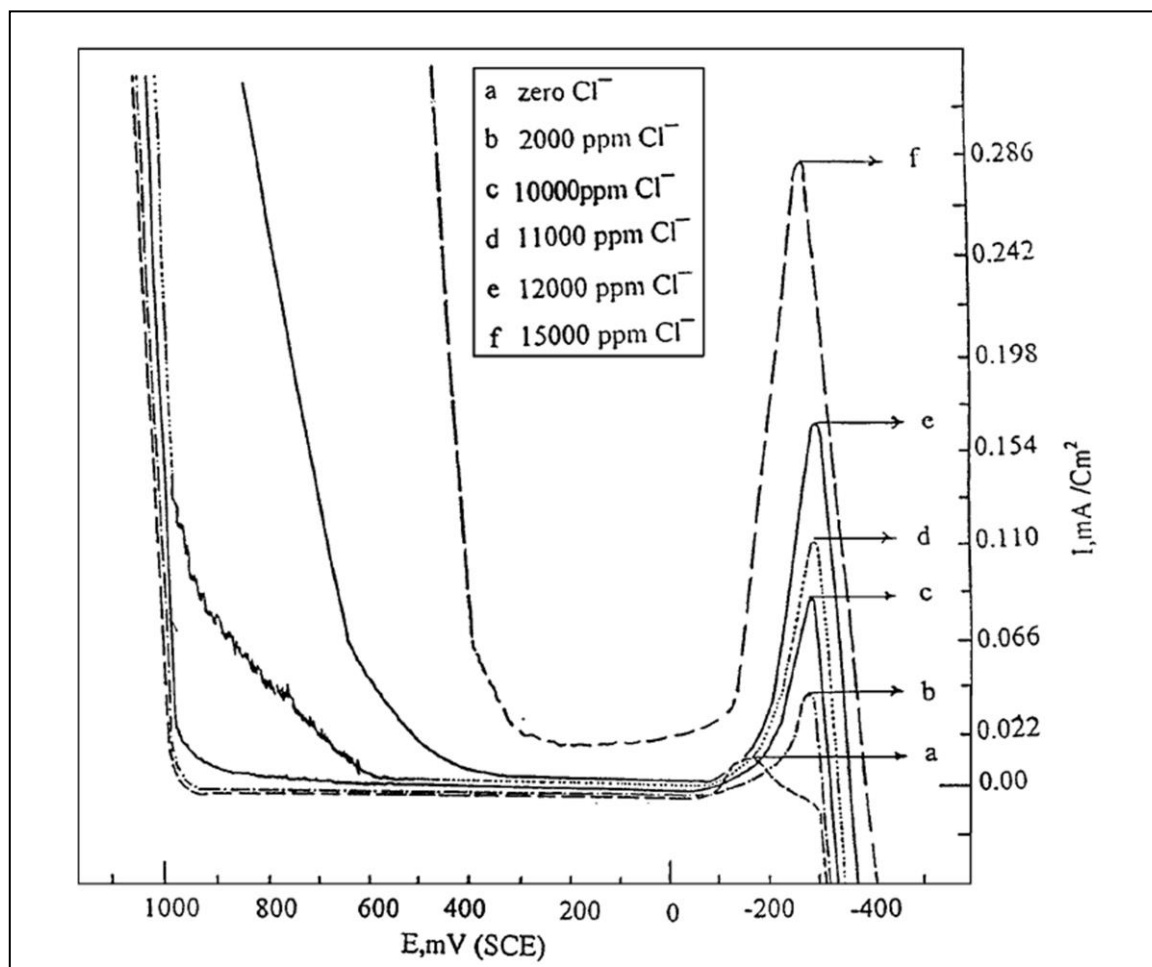


Рисунок 7 – Потенциодинамическая анодная поляризационная кривая стали AISI 316 в 30% фосфорной кислоте (кривая *a*) и с добавками хлорид-ионов

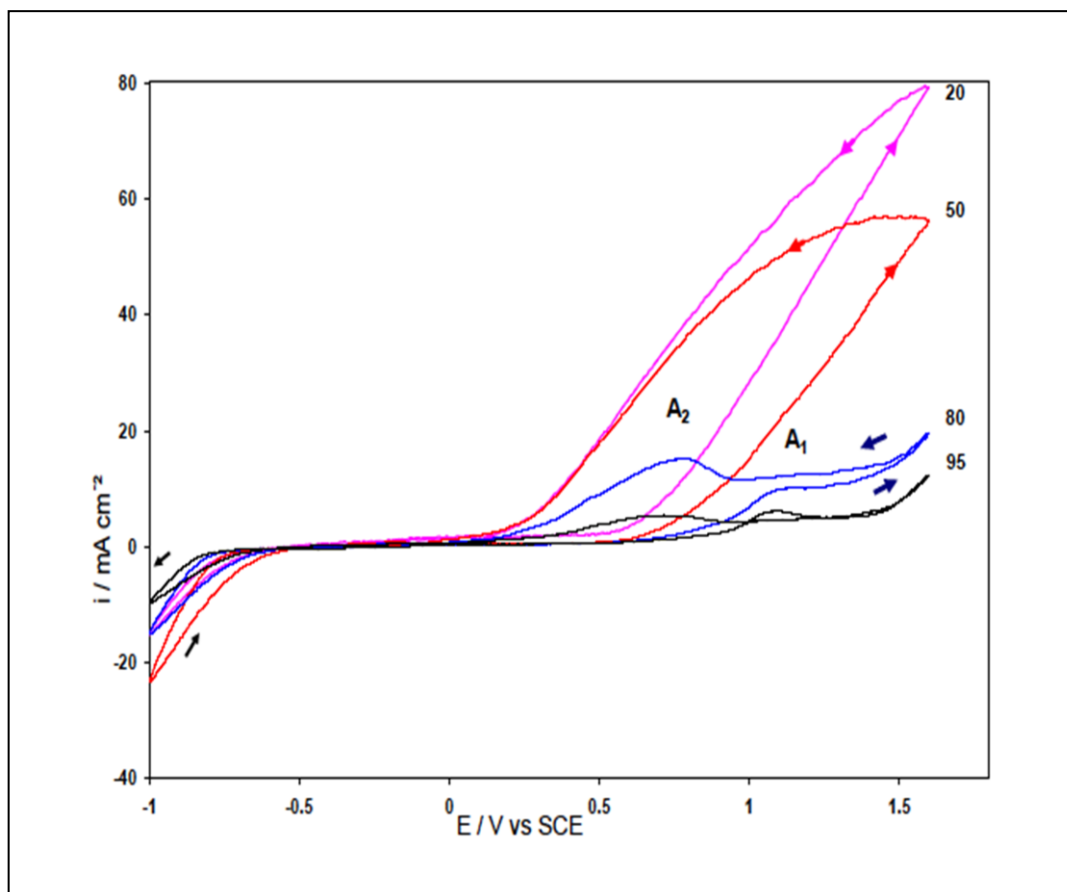


Рисунок 8 – циклические вольтамперограммы стали AISI 316 в 0.1 N HCl. Числа на кривых означают номер цикла поляризации

подтверждающих эту мысль. На рисунке 7 видно, что даже микроскопические добавки хлорид-ионов в фосфорную кислоту резко повышают ток коррозии в активном состоянии стали, повышают ток пассивации и сокращают интервал пассивного состояния. Это подтверждается в работе [23].

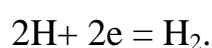
В работе [7] отмечается, что электрохимическое поведение стали AISI 316 в сернокислых растворах в значительной степени зависит от концентрации добавок хлорид-ионов и кислотности среды. Для коррозионной атаки на сталь достаточно следов хлорид-ионов [8]. Наличие хлорид-ионов приводит к усилению коррозии металла через пассивный слой, уменьшает потенциал перепассивации и зарождения питтингов. Пластическая деформация стали способствует повышению скорости коррозии в серной кислоте с добавками хлорид-ионов [9].

Следует обратить внимание на то, что присутствие хлорид-ионов в растворах усиливает именно питтинговую коррозию [7], [8], [10].

### **1.5 Электрохимическое поведение железа и нержавеющей сталей в хлорной кислоте**

При поляризации «чистого» железа в хлорной кислоте на потенциодинамических кривых участок пассивности отсутствует [11], [12]. Следовательно, на поверхности железа не образуются нерастворимых соединений, которые при перепассивации обуславливают питтинговую коррозию.

В то же время имеются указания, что коррозия железа в хлорной кислоте протекает именно по механизму питтинговой коррозии [13] – [15]. Это можно объяснить следующим образом. Обычно в неокислительной кислой среде ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ) катодным деполяризатором коррозии служат протоны с реакцией:



В свою очередь, отличительной особенностью коррозии железа в хлорной кислоте является то, что эта кислота является достаточно сильным окислителем и анион  $\text{ClO}_4^-$  является деполяризатором реакции коррозии и восстанавливается до хлорид-ионов [13]. Катодная реакция при этом [16]:



С учетом того, что хлорид-ион провоцирует сильную питтинговую коррозию (см. выше), предотвращение питтинговой коррозии сталей в хлорной кислоте является серьезной проблемой. Это подтверждается также усиленной коррозией железа в серной кислоте в присутствии небольших количеств хлорат-ионов (рисунок 9 [17], [18]).

В работе [19] исследуется электрохимическая коррозия стали AISI 304 (близкой по составу со сталью AISI 316) в хлорной кислоте различной концентрации. Показано, что в этих условиях на поверхности стали растет пассивная пленка, содержащая в основном соединения хрома и никеля. Скорость коррозии лимитируется диффузией ионов железа в пленке. По мере коррозии ионы железа попадают в раствор, а в пленке накапливаются хром- и никельсодержащие компоненты.

Одним из широко известных методов предотвращения коррозии сталей является введение в агрессивную среду ингибиторов коррозии. Механизм действия ингибиторов, в частности, в кислых средах исследован достаточно хорошо. Он основан на адсорбции молекул ингибитора коррозии на активно растворяющихся местах металла.

Механизм действия ингибиторов коррозии в исследуемых здесь средах можно представить следующим образом. На металле могут адсорбироваться все частицы, присутствующие в растворе. Однако интенсивность адсорбции

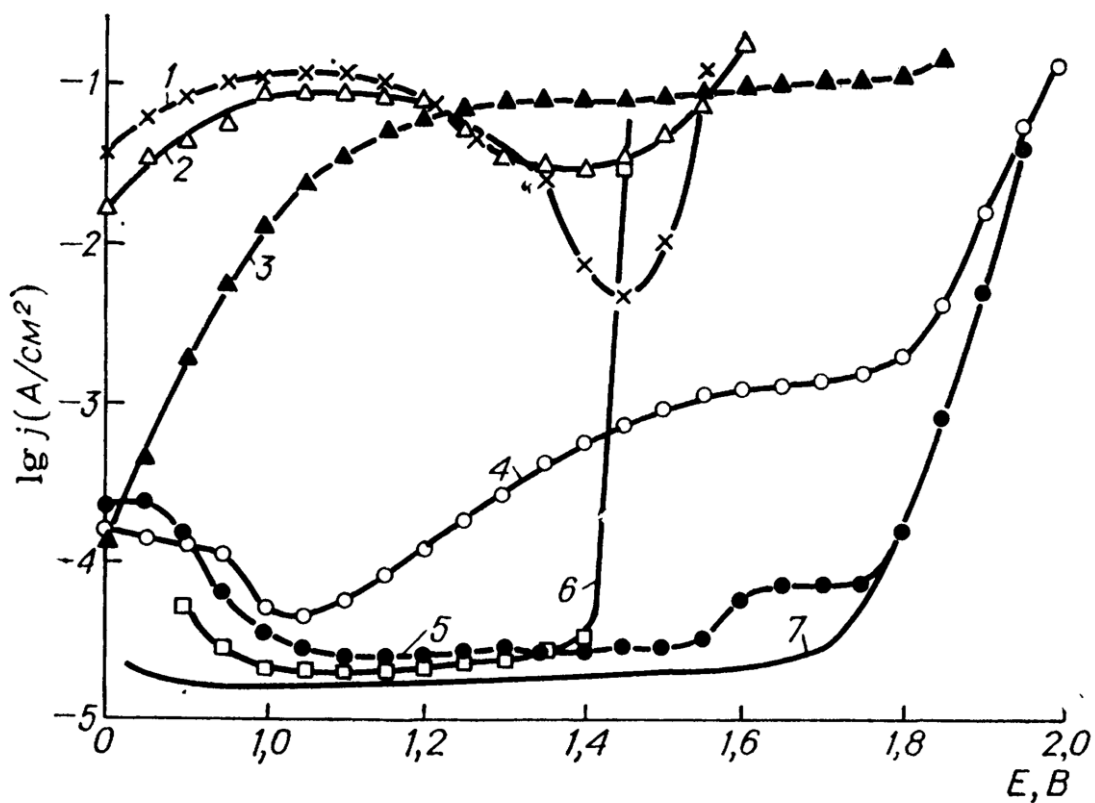


Рисунок 9 – Анодные поляризационные кривые железа в 0,5М серной кислоте с добавками  $NaClO_4$  (М): 1 –  $10^{-1}$ ; 2 –  $10^{-2}$ ; 3-  $10^{-3}$ ; 4 –  $10^{-4}$ ; 5 –  $10^{-5}$ ; 6 –  $10^{-6}$ ; 7 – без добавки

ионов регулируется их положением в лиотропном ряду, в котором ионы одинаковой валентности расположены по мере склонности к адсорбции. В основном способность к адсорбции определяется радиусом иона: чем больше радиус, тем тоньше гидратная оболочка и выше адсорбционная способность иона. Поэтому в кислых растворах протоны практически не адсорбируются, а из анионов кислот лучше всех адсорбируются хлорид-ионы. Как сказано выше, именно они образуются в процессе катодной деполяризации и обуславливают высокую скорость коррозии сталей в растворах хлорной кислоты.

При добавлении в кислые растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) полярные молекулы ПАВ вытесняют с поверхности стали хлорид-ионы и, соответственно, снижают скорость коррозии, т.е. являются ингибиторами. Вытеснение хлорид-ионов молекулами ингибиторов подтверждается большим количеством известных ингибиторов коррозии сталей в соляной кислоте.

Для замедления коррозии железа в хлорной кислоте применяется достаточно большой спектр ингибиторов, в частности, макроциклические комплексы кобальта (III) [20], N-нафтил N'-фенилтиомочевина [21], 2,5-бис (N-пиридил) -1,3,4-тиадиазол [22], 4- (N, N-диметиламинобензилидин) -3-меркапто-6-метил-1, 2, 4-триазин [12], 3,5-бис- (N-пиридил) -4-амино-1,2,4-триазол [23], тиоцианаты бензила [24]. Эффективность некоторых из них достигает 90 % и более.

Описан также ингибитор коррозии нержавеющей стали AISI 316 в серной кислоте 1- (4-нитрофенил) -5-амино-1H-тетразол [25]. В работе [26] было изучено ингибирование стали AISI 316 в серной кислоте введением некоторых производных тиофена в присутствии хлорид-ионов. Эффективность ингибитора составила около 97 % в 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В фосфорной кислоте для стали AISI 316 некоторым ингибирующим эффектом обладают нитрат-, дихромат-, вольфрамат- и молибдат анионы [27], [28]. В работе [29] исследована коррозия стали AISI 316 в 3% растворе лимонной

кислоты с добавкой 1 % бифторида аммония при 80°C. Эффективность примененного в этой среде ингибитора 2-меркаптобензотриазола достигает более 90 %.

Работ по ингибированию коррозии стали AISI 316 в хлорной кислоте найти не удалось.

## **1.6 Состояние вопроса и постановка задач исследования**

В литературе найдены лишь отрывочные сведения о коррозии нержавеющей стали в хлорной кислоте. Тем более, нет сведений о коррозии стали AISI 316 (аналог стали 10X17H13M2T) в разбавленной хлорной кислоте при температурах 90 – 100 °C.

Однако были выявлены основные проблемы, которые могут возникнуть при решении задачи предотвращения или значительного замедления коррозии стали 10X17H13M2T в условиях работы установки синтеза ДМД:

– Поверхность стали, особенно у сварных швов, неоднородна по химическому составу и физическому состоянию. Это в обязательном порядке обуславливает электрохимическую коррозию стали. При этом наиболее активные участки поверхности работают в анодном режиме (растворение стали), а на других локализуется катодный процесс восстановления деполяризатора. Поверхность стали покрыта пленкой в основном из соединений железа, хрома и молибдена. Растворение стали на анодных участках происходит путем диффузии ионов железа в пленку от металла в раствор. Деполяризатор (ионы  $\text{ClO}_4^-$ ) на катодных участках диффундируют через пленку в обратном направлении и восстанавливаются между пленкой и металлом до хлорид-ионов. В свою очередь, хлорид-ионы образуют легко растворимые соединения железа, что резко усиливает коррозию железа.

Образование агрессивных хлорид-ионов в процессе катодной деполяризации сталей отличает коррозию в хлорной кислоте от коррозии в

других кислотах, где происходит водородная деполяризация. Поэтому среда хлорной кислоты делает защиту нержавеющей стали от коррозии трудновыполнимой. Хлорид-ионы накапливаются в труднодоступных местах, например, под прокладками между фланцами, в раковинах на внутренней поверхности сварных швов, вследствие чего наблюдается повышенная коррозия в таких местах. Это приводит к изъязвлению фланцев (щелевая коррозия) и усиленной коррозии в раковинах сварных швов.

– На поверхности стали 10X17H13M2T в фосфорной кислоте также образуются защитные пленки. Поэтому есть смысл проверить скорость коррозии стали в этой кислоте в условиях работы установки.

– Возможно, в смеси хлорной и фосфорной кислот коррозия стали 10X17H13M2T будет протекать с меньшей скоростью, чем в хлорной. Необходимо проверить это предположение.

– Коррозия стали 10X17H13M2T протекает как по всей поверхности, так и, в основном, по питтинговому механизму. Универсальным методом снижения коррозии по всем механизмам является использование ингибиторов коррозии. Необходимо подобрать ингибитор, не влияющий на технологические параметры процесса в установке. Ингибитор должен быть химически стабильным при 90 – 100°C, оказывать максимальную эффективность при минимальной концентрации и быть нерастворимым в органической фазе установки.

– После подбора ингибитора коррозии целесообразно проверить его действие на реальной водной фазе установки синтеза ДМД.

– Коррозия стали не является основной причиной подтеков на внешней стороне сварных швов. Подтеки наблюдаются прямо на сварных швах. По-видимому, используемые службами завода режимы сварки не оптимальны и приводят к возникновению раковин в швах и перегреву околошовных зон.

Поэтому целью работы является разработка рекомендаций по предотвращению коррозии узлов установки синтеза ДМД.



Для достижения указанной цели потребуется решить следующие задачи:

- Определить скорость коррозии стали 10X17H13M2T в 1% хлорной кислоте при 90°C.
- Определить скорость коррозии стали 10X17H13M2T в 1% фосфорной кислоте при 90°C.
- Определить скорость коррозии стали 10X17H13M2T в смеси 1% хлорной кислоты и 0,5% фосфорной кислоты при 90°C.
- Подобрать эффективный ингибитор коррозии стали 10X17H13M2T хлорной кислоте при 90°C.
- Определить скорость коррозии стали 10X17H13M2T в реальной водной фазе установки синтеза 4,4-диметил-1,3-диоксана без ингибиторов коррозии и с ними.

**В первом разделе** приводятся основные сведения о химизме, технологии и установке получения ДМД, а также коррозионной устойчивости стали 10X17H13M2T, в частности, различных кислотах, в том числе устойчивости сталей в хлорной кислоте, а также анализируются литературные сведения об устойчивости стали 10X17H13M2T в кислотах, формулируются цель и задачи исследования.

## 2 Методики экспериментов

### 2.1 Реактивы и вспомогательные материалы

В экспериментальной части работы использованы следующие химические реактивы общего назначения:

- соляная кислота квалификации «х.ч.», ГОСТ 3118-77;
- хлорная кислота квалификации «х.ч.», ТУ 6-09-2878-84;
- ортофосфорная кислота квалификации «х.ч.», ГОСТ 6552-80;
- ингибитор 1-Н Бензотриазол квалификации «ч.», ТУ 6-09-1291-87;
- ингибитор 2-Меркаптобензотиазол квалификации «ч.», ТУ 6-09-4012-752;

Также была использована водная фаза установки синтеза 4,4-диметил-1,3-диоксана (таблица 2).

Таблица 2 – Состав водной фазы установки синтеза 4,4-диметил-1,3-диоксана

№ п/п	Наименование компонента	Компонентный состав, % масс.
1	CH <sub>2</sub> O	7-10
2	ТМК	3-5
3	ДМД	8-11
4	ВПП	16-18
5	HClO <sub>4</sub>	0,5-1,0
6	Фосфорная кислота	0,1-0,2
7	Муравьиная кислота	0,1-0,15
8	Вода	остальное

## 2.2 Электрохимические исследования границы металл – раствор

### 2.2.1 Экспериментальная установка

Электрохимические измерения были проведены посредством комплекса потенциостат – импедансметр IPC-ProM/FRA–2 производства Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва (рисунок 10).

Потенциостат IPC-proM позволяет проводить различные постоянноточковые измерения: потенциостатические, гальваностатические, циклическую вольтамперометрию в широком диапазоне скоростей развертки и импульсные измерения с длительностью импульсов от 10 мс и более.

Импедансметр FRA–2 позволяет проводить переменноточковые измерения в диапазоне частот 0,1 Гц – 50 кГц при амплитуде подаваемого напряжения от 10 мВ и более. Импедансметр снабжен анализатором результатов измерений для идентификации эквивалентной схемы электрохимической системы.

Эксперименты осуществлены в трехэлектродной стеклянной ячейке с платиновым противоэлектродом и насыщенным хлорсеребряным электродом в качестве электрода сравнения (рисунок 11).

Для минимизации сопротивления между рабочим электродом и электродом сравнения использовали капилляр Луггина. Эксперименты были проведены при температуре  $(90 \pm 2)^\circ\text{C}$ . Электролитом служили кислоты и их смеси различной концентрации, в некоторых случаях с добавкой ингибиторов коррозии. Рабочий электрод (сталь 10X17H13M2T) представлял собой торец цилиндра диаметром 20 мм.

Рабочий электрод шлифовали корундовыми порошками различной дисперсности, полировали окисью хрома и обезжировали органическими

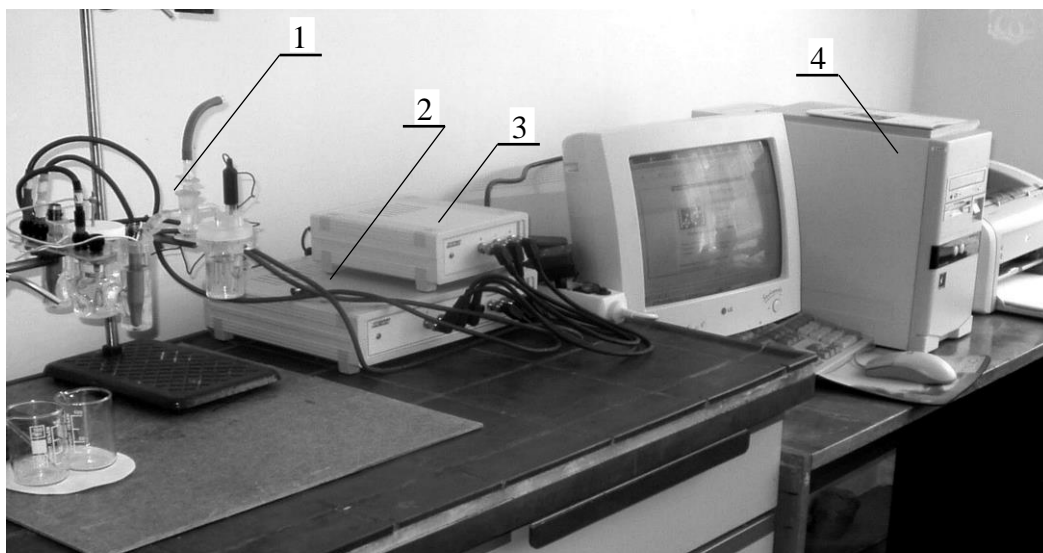


Рисунок 10 – Экспериментальная установка для электрохимических измерений: 1 – электрохимическая ячейка; 2 – потенциостат IPC-proM; 3 – импедансметр FRA-2; 4 – блок управления

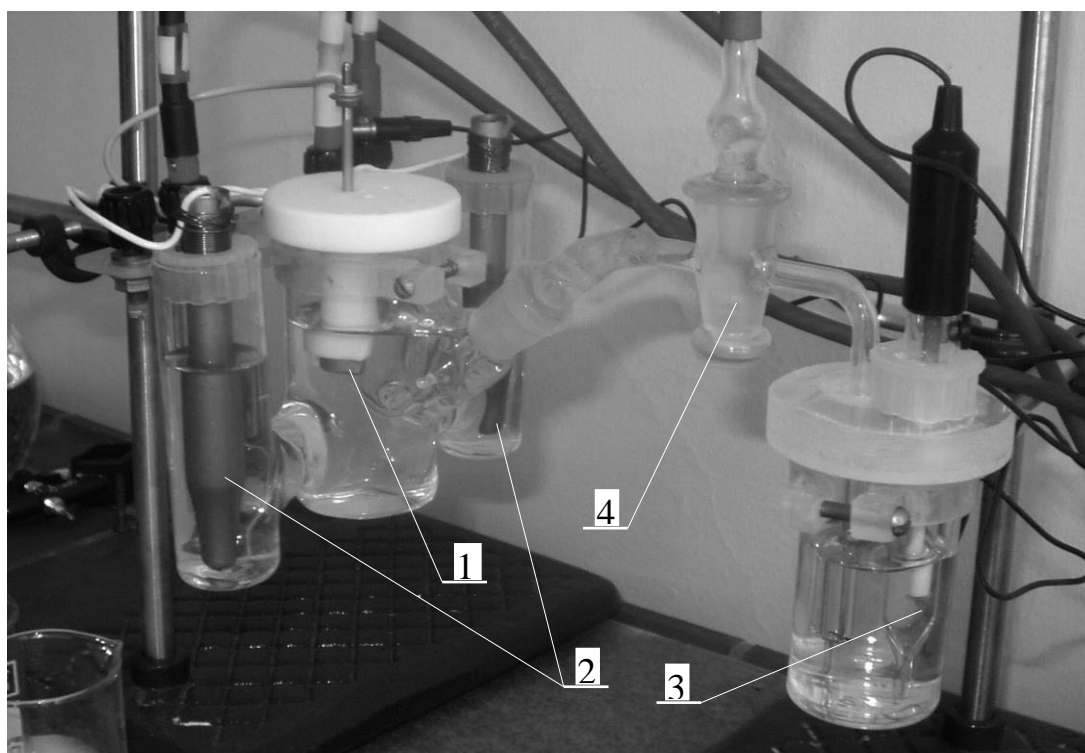


Рисунок 11 – Ячейка для электрохимических измерений: 1 – рабочий электрод; 2 – комбинированный вспомогательный электрод; 3 – электрод сравнения; 4 – электролитический ключ

растворителями. Перед поляризацией электрод выдерживали в электролите до стабилизации коррозионного потенциала  $\varepsilon_c$  (не менее 30 – 40 минут).

Для повышения воспроизводимости результатов электрохимических измерений операцию подготовки повторяли перед каждым измерением.

Ошибка измерений составляла около 5% с доверительным интервалом 98%. Это достаточно хороший результат для растворимого электрода.

### 2.2.2 Потенциодинамические измерения

Такие измерения заключаются в изменении потенциала электрода с определенной скоростью (мВ/с). Предварительные эксперименты показали, что оптимальной скоростью развертки является скорость 1 мВ/с.

Зависимость тока от перенапряжения (разности потенциала электрода и стационарного потенциала) описывается уравнением

$$i = i_c \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha n F}{RT} (\varepsilon) \right] - \exp \left[ - \frac{(1 - \alpha) n F}{RT} (\varepsilon) \right] \right\} \quad (2)$$

где  $i_c$  – плотность тока коррозии;

$\alpha_c$  – катодный коэффициент переноса электронов;

$n$  – изменение валентности железа при электродной реакции;

$F$  – число Фарадея.

Чаще при использовании уравнения (3.1) вместо потенциала  $\varepsilon$  используют величину перенапряжения  $\eta$  ( $\eta = \varepsilon - \varepsilon_0$ ). При выполнении условия  $[\eta] \gg RT/nF \approx 25$  мВ в уравнении (2) можно пренебречь второй экспонентой, так что

$$i \approx i_c \exp \left[ \frac{\alpha n F}{RT} (\eta) \right]$$

Тогда уравнение (2) можно представить в виде уравнения прямой

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln i_c + \frac{RT}{\alpha nF} \ln i, \quad (3)$$

что значительно упрощает анализ поляризационной кривой. На рисунке 12 представлена поляризационная кривая в координатах уравнения (2).

В области малых перенапряжений, где выполняется условие  $[\eta] \ll RT/nF \approx 25$  мВ, можно разложить в ряд экспоненты в уравнении (2) и ограничиться двумя первыми членами разложения

$$i \approx i_c \frac{nF}{RT} \eta,$$

откуда

$$\eta \approx \frac{RT}{nF} \frac{i}{i_c} = R_C i.$$

Здесь сопротивление коррозии

$$R_C = \frac{RT}{i_c nF}. \quad (4)$$

Следует отметить, что уравнение (3) теряет смысл при малых перенапряжениях и величину тока коррозии по этому уравнению и графической зависимости на рисунке 12 приходится определять экстраполяцией со сравнительно высоких перенапряжений, что повышает погрешность определения. Поэтому такие зависимости в основном используют для определения природы действия ингибитора коррозии.

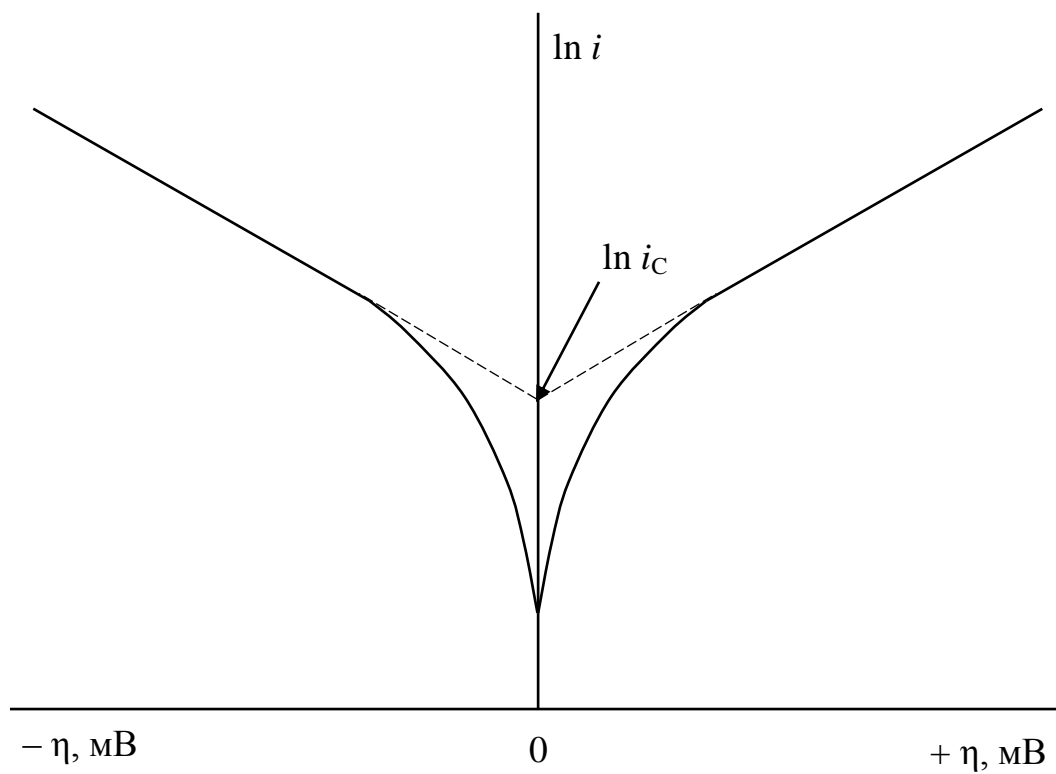


Рисунок 12 – Поляризационная кривая в координатах уравнения (3.2)

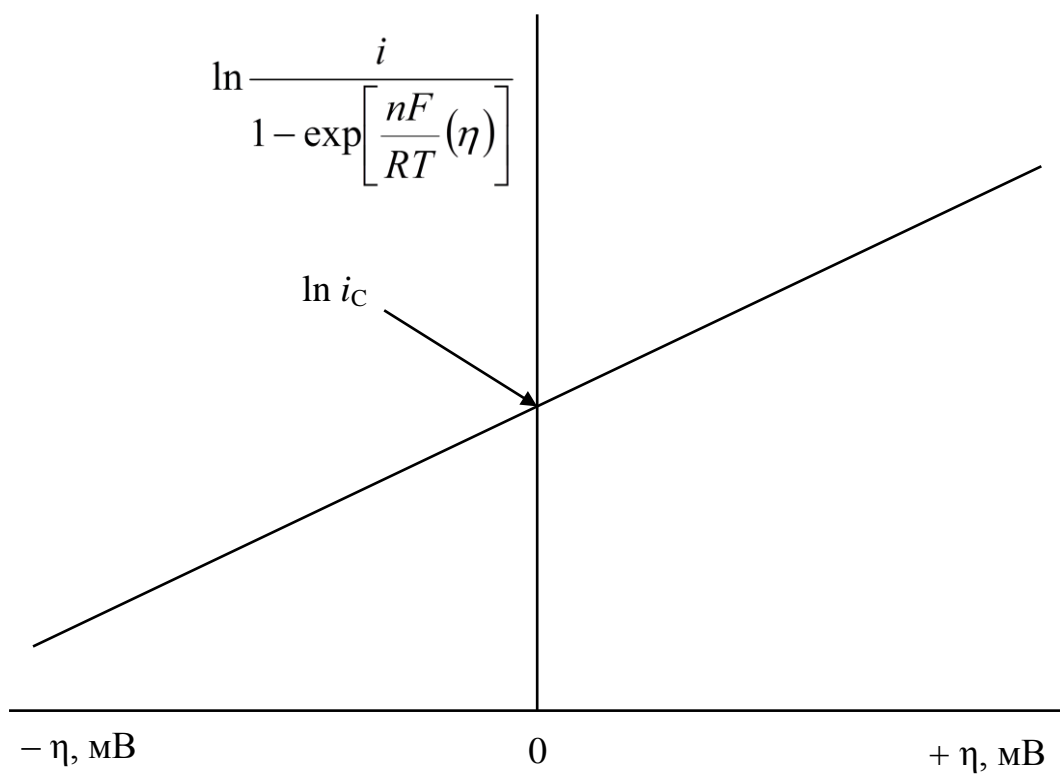


Рисунок 13 – Поляризационная кривая в координатах уравнения (3.4)



В частности, если поляризационные кривые смещаются в катодную сторону и катодные токи меняются сильнее, чем анодные, то ингибитор катодного действия, т.е. замедляет катодную реакцию по деполяризатору. Если кривые сдвигаются в анодную сторону, то преимущественно изменяются анодные токи, ингибитор замедляет анодную реакцию растворения металла.

Для более точного определения токов коррозии целесообразно применять общее уравнение (2), переписав его в следующем виде

$$\ln \frac{i}{1 - \exp\left[\frac{nF}{RT}(\eta)\right]} = \ln i_{\tilde{N}} + \frac{\alpha nF}{RT}(\eta) \quad (4)$$

Это уравнение является уравнением прямой, что удобно для анализа поляризационных кривых при небольших перенапряжениях (рисунок 13).

Скорость движения фронта коррозии, связанную с плотностью тока коррозии, определяли как

$$v = \frac{i_c \tau M}{F \rho},$$

где  $\tau$  – время,

$M$  – молярная масса металла,

$\rho$  – плотность металла.

**Во втором разделе** описаны методики применяемых в работе исследований. Вначале перечислены основные применяемые реактивы и материалы и описаны предъявляемые к ним требования. Затем рассмотрены методики изучения скорости коррозии металлов потенциодинамическим методом.

### 3. Результаты электрохимических исследований и их обсуждение

#### 3.1 Коррозия в различных кислотах и их смесях

Стационарный потенциал коррозии значительно изменяется в процессе выдержки электрода в различных кислотах. Этот потенциал изменяется примерно от  $-0,3$  В до  $+0,5$  В в зависимости от природы и концентрации кислоты. Время установления потенциала составляет около 30–40 минут. Это обусловлено, по-видимому, динамикой нарастания пассивной пленки на поверхности электрода. На рисунках 14 и 15 приведены типичные кривые установления потенциала.

На рисунке 16 приведена типичная циклическая поляризационная кривая. Видно, что прямой ход кривой в анодную сторону отличается от обратного хода в катодную сторону. Причем токи катодной развертки всегда меньше токов анодной развертки. Это обусловлено, по-видимому, тем, что по мере анодной поляризации нарастает слой продуктов коррозии, проявляются диффузионные затруднения и т.д. Поэтому далее везде анализируются отдельно кривые анодного и катодного направлений развертки потенциала.

Для проведения количественных расчетов скорости коррозии в 1% хлорной кислоте использовалась поляризационная кривая в интервале перенапряжений  $\pm 50$  мВ относительно стационарного потенциала коррозии. На рисунке 17 приведены поляризационные кривые в координатах уравнения 5. На рисунках пунктиром представлены интерполяционные кривые и написаны уравнения этих кривых. Величина тока коррозии в 1% хлорной кислоте (при  $\eta = 0$ ) составляет 4,1 мкА. Эта величина соответствует скорости движения фронта коррозии 14,6 мкм/год.

На рисунке 18 приведена аналогичная поляризационная кривая для 1% фосфорной кислоты. Ток коррозии для анодной развертки составляет 4,3 мкА, а для катодной – 4,8 мкА, что соответствует скорости коррозии 5,2 мкм/год и 4,8 мкм/год, т.е. около 5,0 мкм/год.

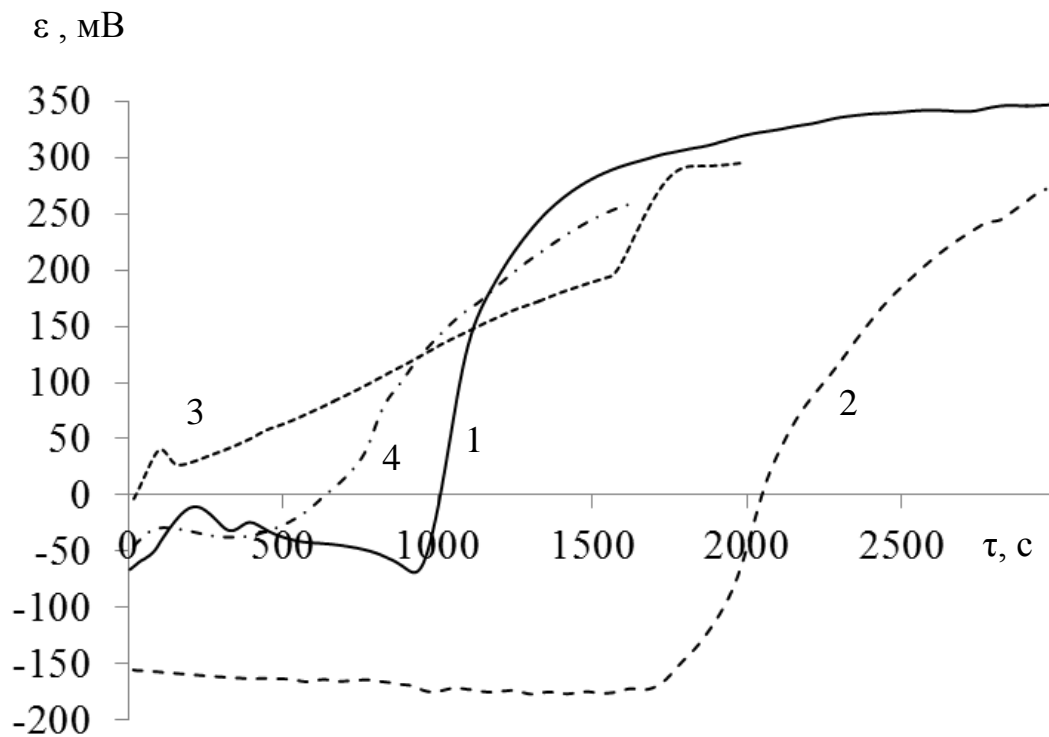


Рисунок 14 – Динамика установления потенциала во времени для 1М хлорной кислоты:

1 – без ингибиторов; 2 – с добавкой бензотриазола  $1 \times 10^{-4}$  моль/л; 3 –  $1 \times 10^{-3}$  моль/л; 4 –  $1 \times 10^{-2}$  моль/л

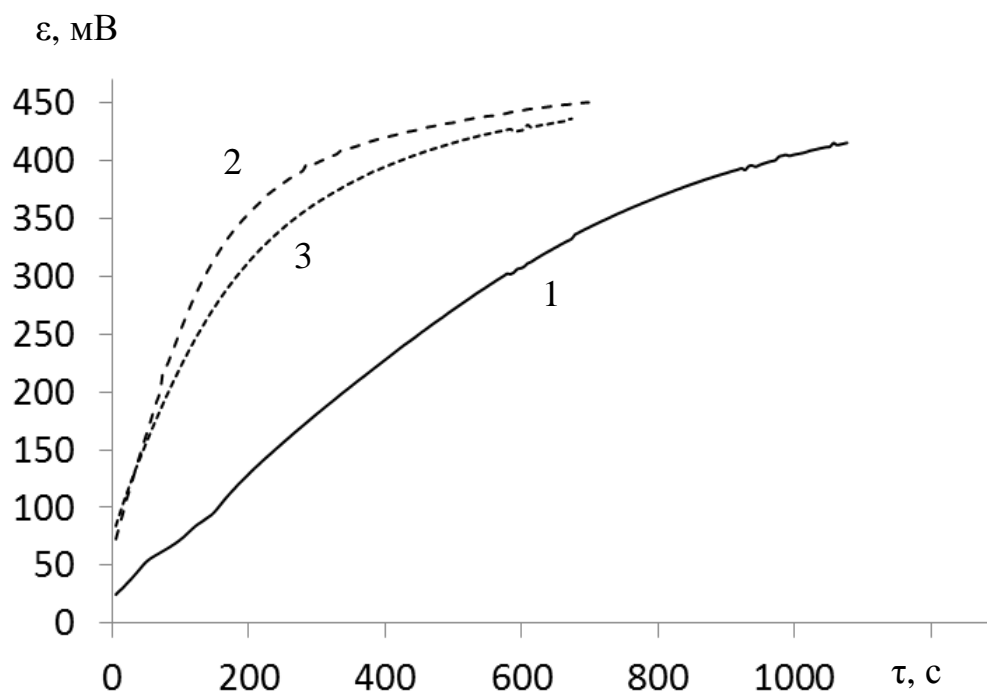


Рисунок 15 – Динамика установления потенциала во времени для водной фазы установки:  
 1 – без ингибиторов; 2 – с добавкой ингибитора бензотриазола  $1 \times 10^{-3}$  моль/л; 3 – с добавкой ингибитора 2 - меркаптобензотриазола  $1 \times 10^{-3}$  моль/л

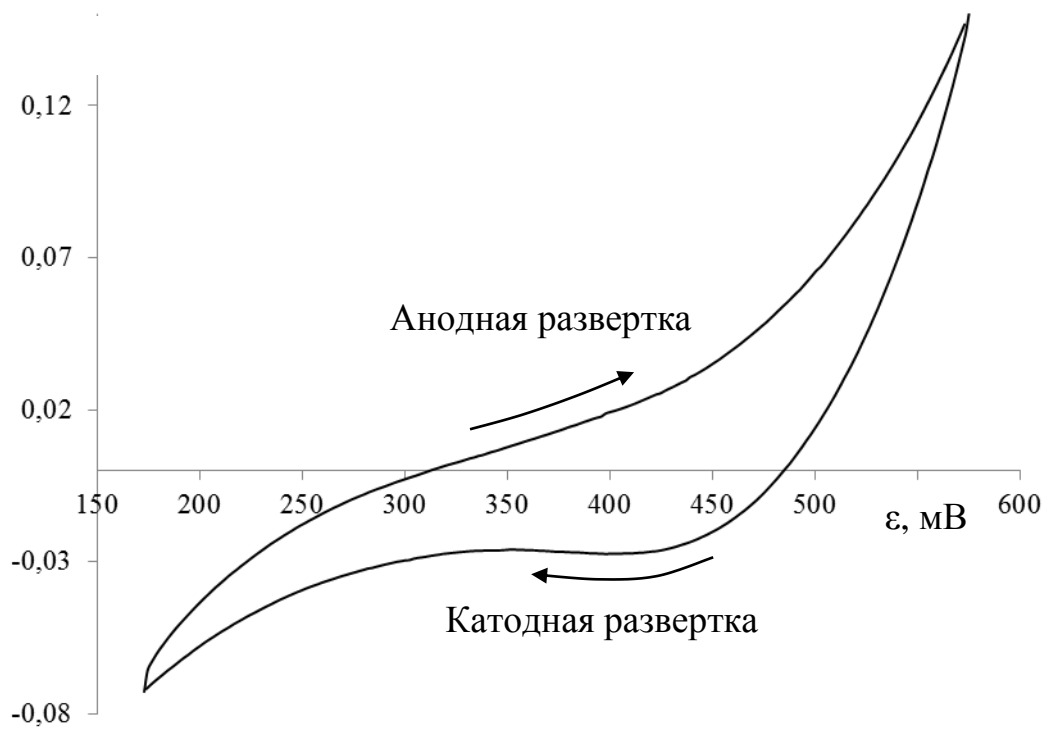


Рисунок 16 – Циклическая поляризационная кривая в 1М хлорной кислоте

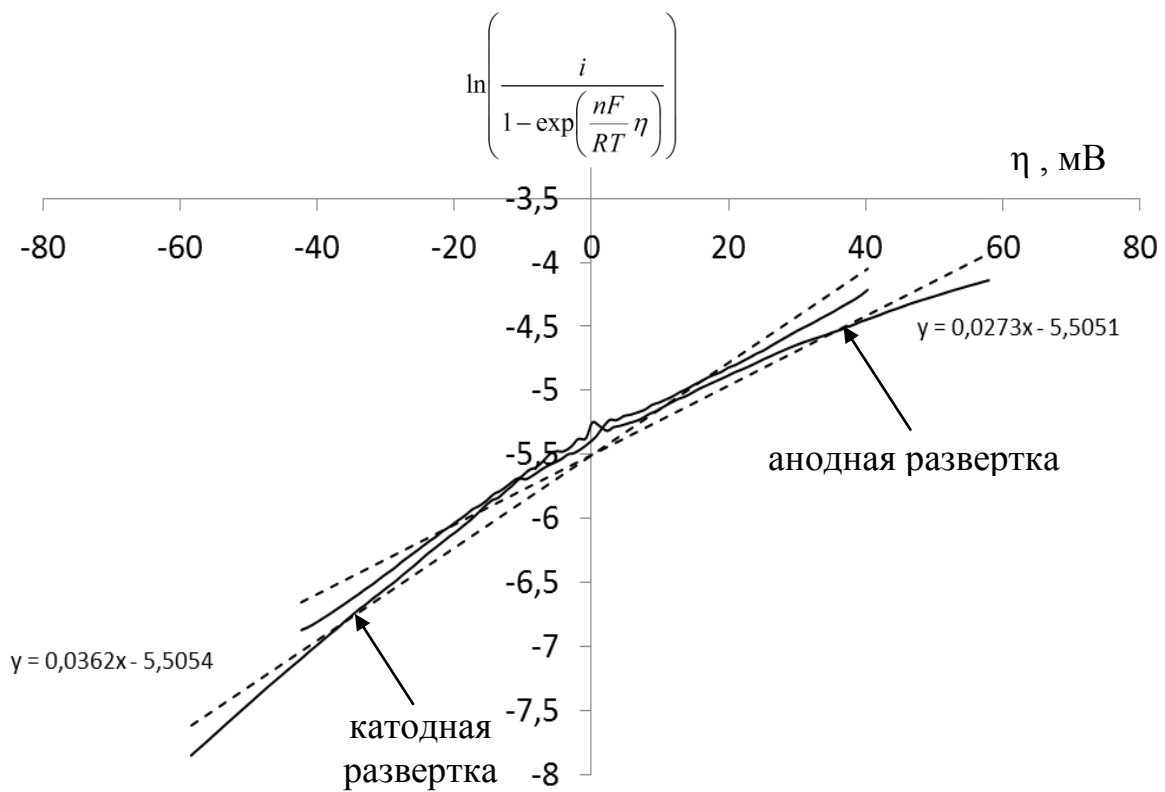


Рисунок 17 – Поляризационная кривая для 1% хлорной кислоты

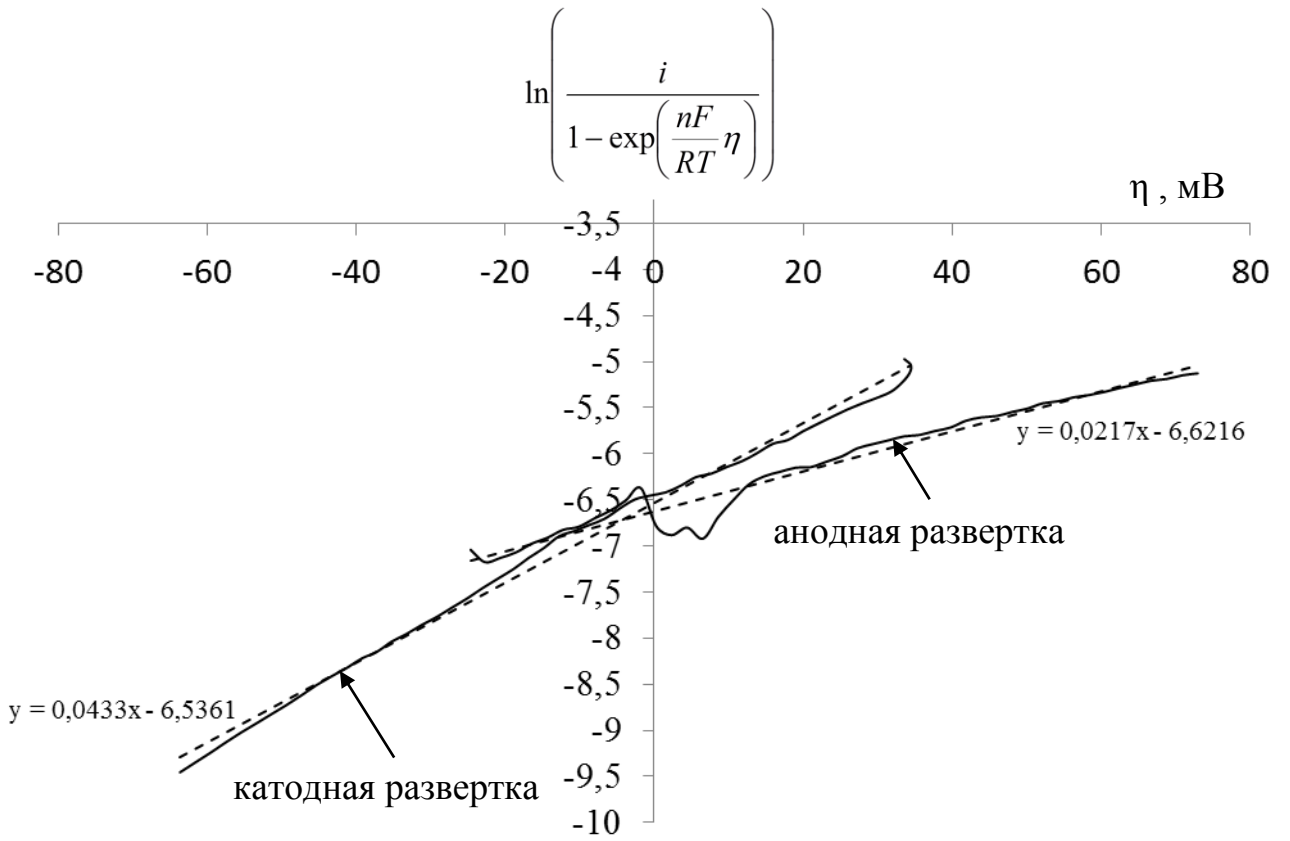


Рисунок 18 – Поляризационная кривая для 1% фосфорной кислоты

На рисунке 19 приведена поляризационная кривая для смеси 1% хлорной и 0,5% фосфорной кислот. Ток коррозии для анодной развертки составляет 1,7 мкА, а для катодной – 0,8 мкА, что соответствует скорости коррозии 5,9 мкм/год и 4,8 мкм/год, т.е. около 8,8 мкм/год.

На рисунке 20 приведена поляризационная кривая для смеси реальной водной фазы установки. Ток коррозии для обеих разверток составляет 1,8 мкА, что соответствует скорости коррозии 6,4 мкм/год.

Таким образом, можно заключить, что скорость коррозии во всех исследованных растворах имеет порядок единиц микрон в год. Это хорошо согласуется с данными по коррозии хромоникелевой нержавеющей стали в водной фазе установки на основе 3% серной кислоты [30].

На рисунке 21 приведены анодные развертки потенциала до более высоких потенциалов для всех исследованных растворов кислот. На рисунке видно, что во всех случаях имеется более или менее выраженный участок пассивности. Однако для смеси кислот токи пассивации несколько выше, чем для индивидуальных кислот. Следует отметить, что для хлорной кислоты токи предпассивного состояния несколько выше, чем для остальных растворов. Но последнее проявляется при сравнительно высоких анодных потенциалах, и вряд ли имеет значение при коррозии без внешней поляризации.

В работе [30] отмечается, что в водной фазе установки сталь X18H13M2T и ее сварные соединения обладают более высокой коррозионной стойкостью, чем сталь X18H10T. Но еще более высокой стойкостью обладает сталь X23H28M3Д3T и именно она рекомендуется для изготовления запорной арматуры. Эта сталь наиболее стойка к межкристаллитной коррозии по сравнению с другими хромоникелевыми сталями.



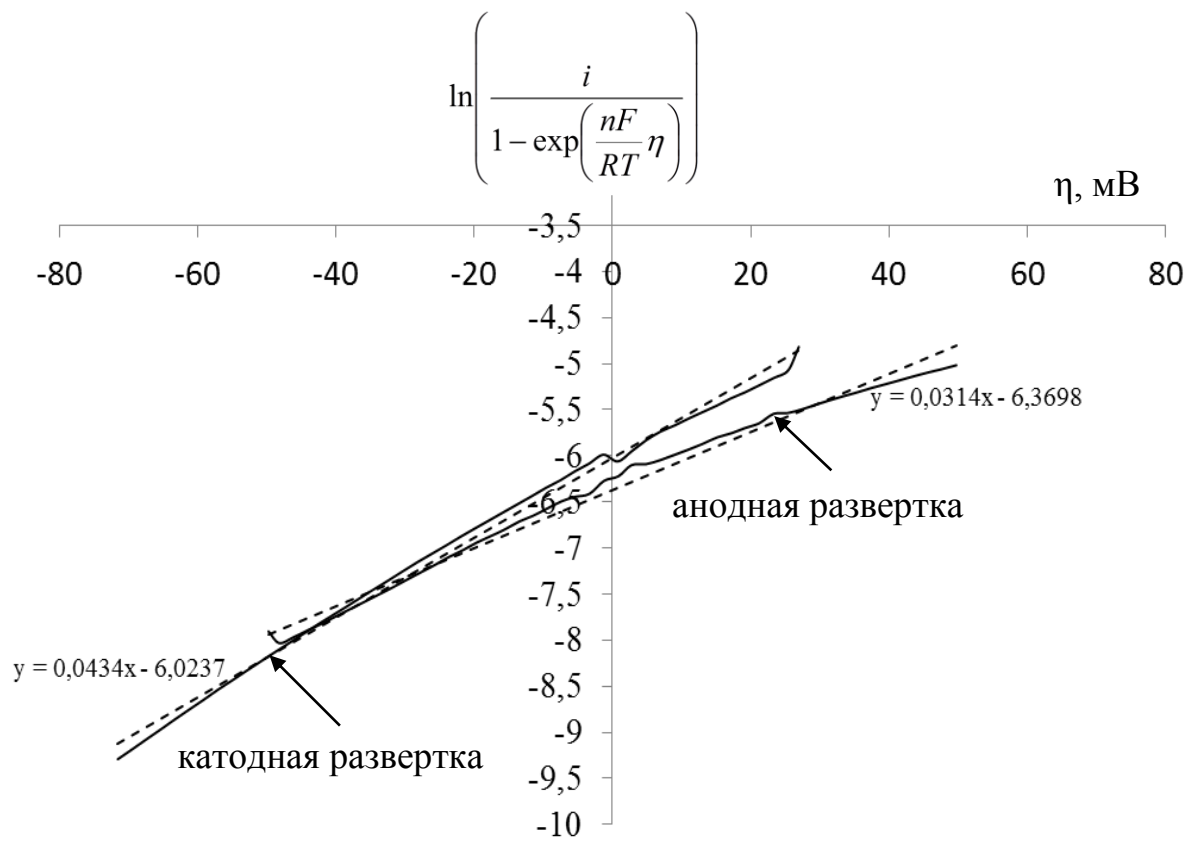


Рисунок 19 – Поляризационная кривая для смеси 1% хлорной кислоты и 0,5% фосфорной кислоты

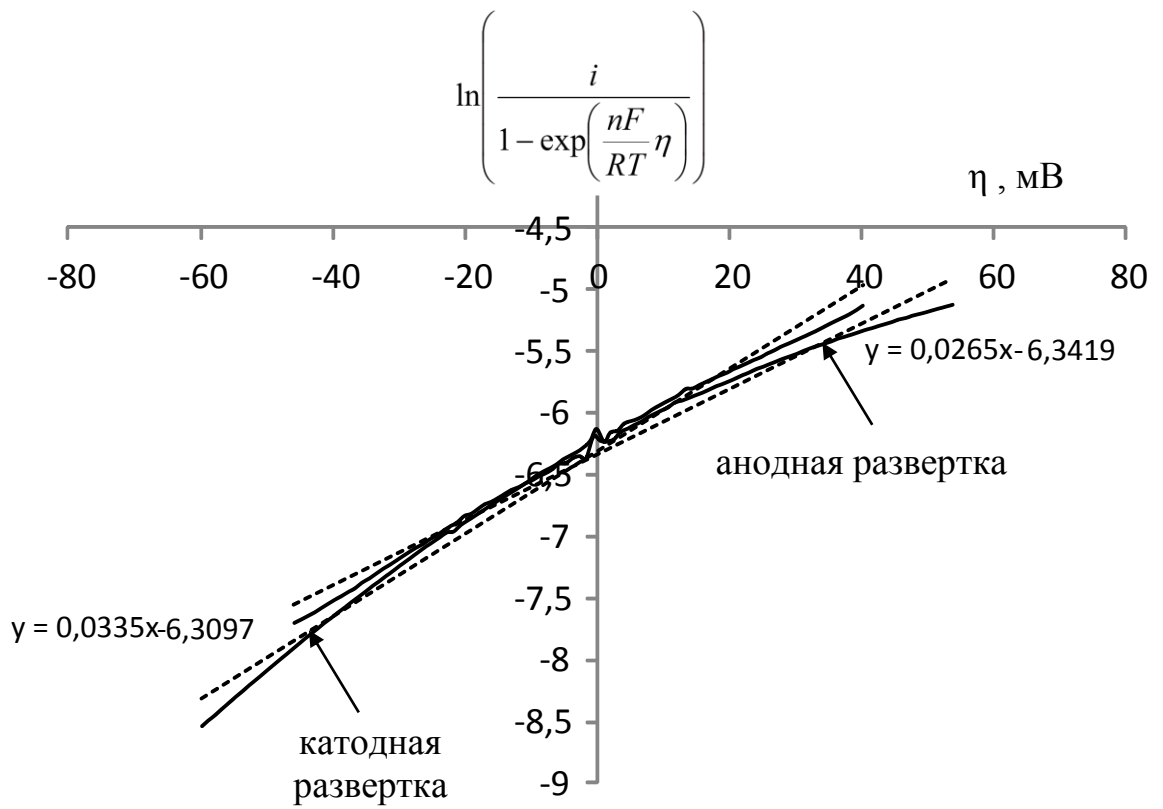


Рисунок 20 – Поляризационная кривая для водной фазы установки

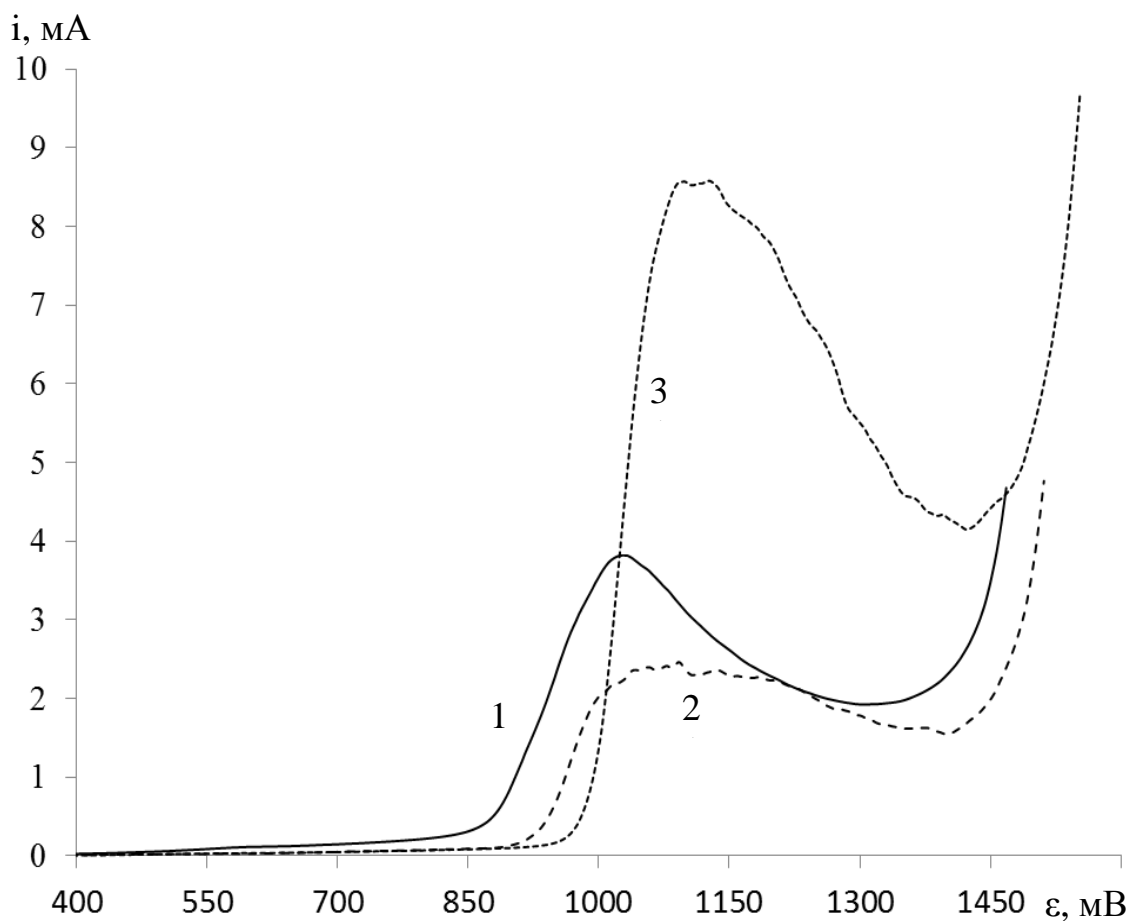


Рисунок 21 – Глубокая анодная развертка потенциала для различных растворов:

1 – 1% хлорная; 2 – 1% фосфорная;  
3 – смесь 1% хлорной и 0,5% фосфорной

### 3.2 Испытания ингибиторов коррозии

Обычно исследование потенциальных ингибиторов коррозии проводится в 1М кислотах при концентрации ингибитора  $10^{-4} \dots 10^{-2}$  моль/л. В качестве ингибиторов коррозии были выбраны хорошо себя зарекомендовавшие в кислых средах бензотриазол и меркаптобензотриазол. На рисунках 22 и 23 приведены поляризационные кривые прямого и обратного ходов в интервале  $\pm 200$  мВ относительно стационарного потенциала в 1М хлорной кислоте в указанном интервале концентраций ингибитора бензотриазола.

На рисунках видно, что по мере повышения концентрации ингибитора кривые смещаются в катодную сторону и катодные токи снижаются сильнее, чем анодные. Это свидетельствует о том, что бензотриазол в хлорной кислоте является ингибитором катодного действия, т.е. замедляет катодную реакцию восстановления аниона хлорной кислоты до хлорид-ионов.

Для проведения количественных расчетов были проведены поляризационные исследования ингибитора бензотриазола различной концентрации в 1М хлорной кислоте в интервале перенапряжений  $\pm 50$  мВ относительно стационарного потенциала коррозии. На рисунках 24 – 27 приведены поляризационные кривые а анодном и катодном направления. Полученные численные значения токов коррозии и эффективности ингибирования приведены в таблице 3.

Охарактеризуем ингибирующее действие бензотриазола. 1Н-1,2,3-бензотриазол – представитель бензоконденсированных азотсодержащих гетероциклических соединений.

В настоящее время успешно используется в качестве ингибитора кислотной коррозии. Учитывая факт низкой растворимости бензотриазола в воде, как правило, используют его хорошо растворимые в воде соли – хлориды и сульфаты. Перевод молекулы бензотриазола в катионную форму позволяет

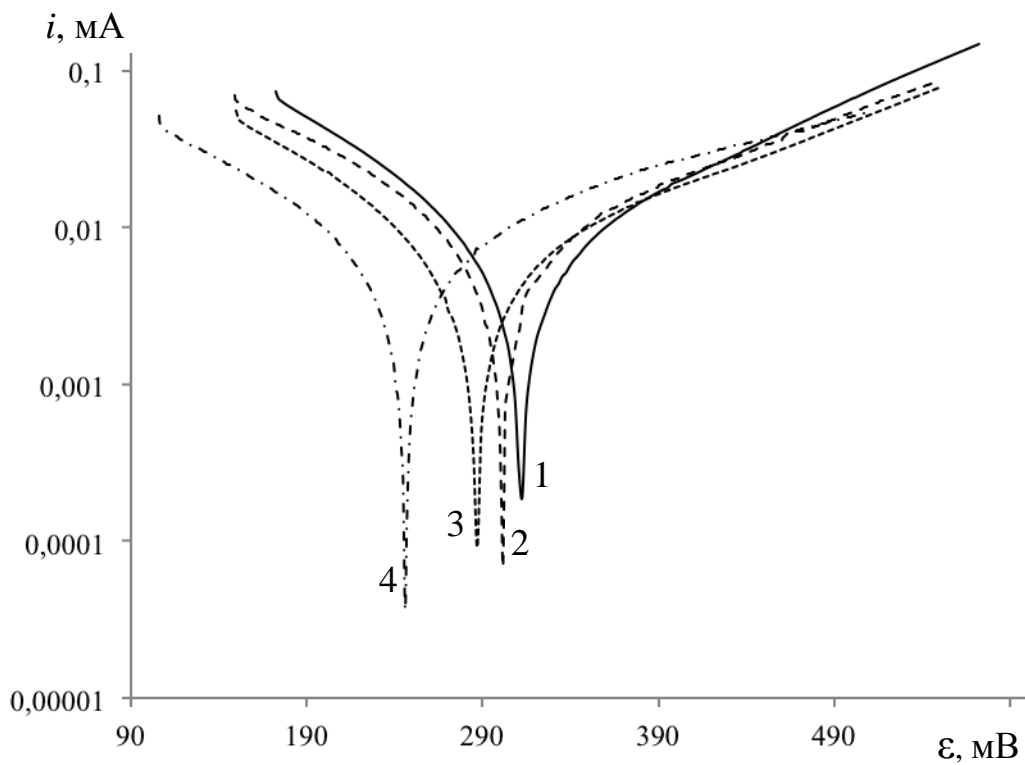


Рисунок 22 – Поляризационные кривые при анодной развертке потенциала в 1М хлорной кислоте с добавкой бензотриазола (моль/л):  
 1 – 0; 2 –  $1 \times 10^{-4}$ ; 3 –  $1 \times 10^{-3}$ ; 4 –  $1 \times 10^{-2}$

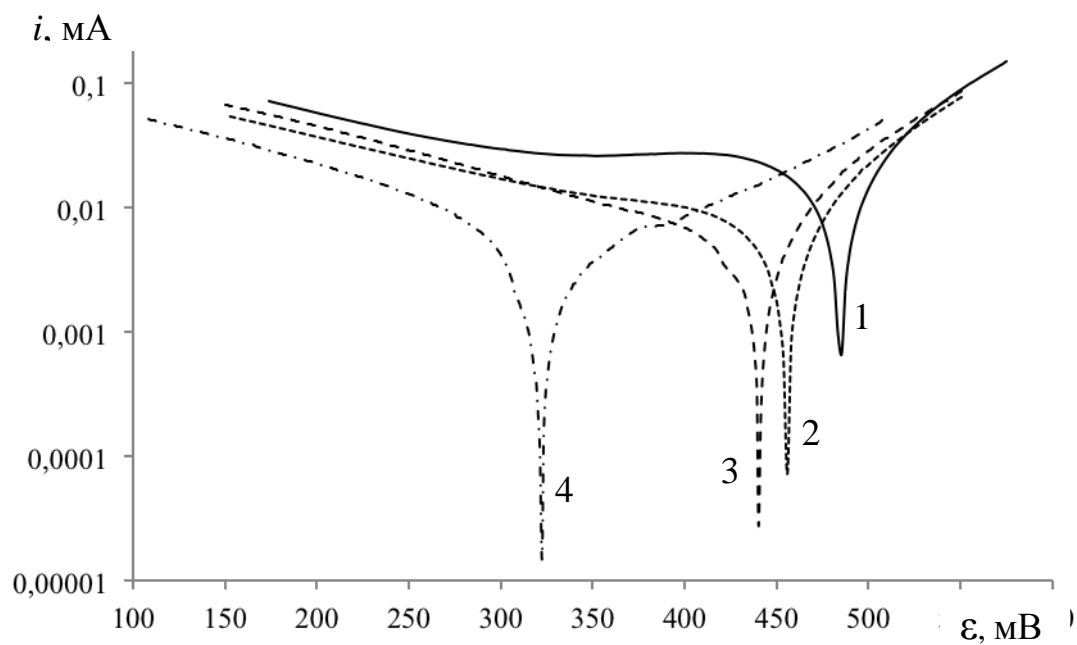


Рисунок 23 – Поляризационные кривые при катодной развертке потенциала в 1М хлорной кислоте с добавкой бензотриазола (моль/л):  
 1 – 0; 2 –  $1 \times 10^{-4}$ ; 3 –  $1 \times 10^{-3}$ ; 4 –  $1 \times 10^{-2}$

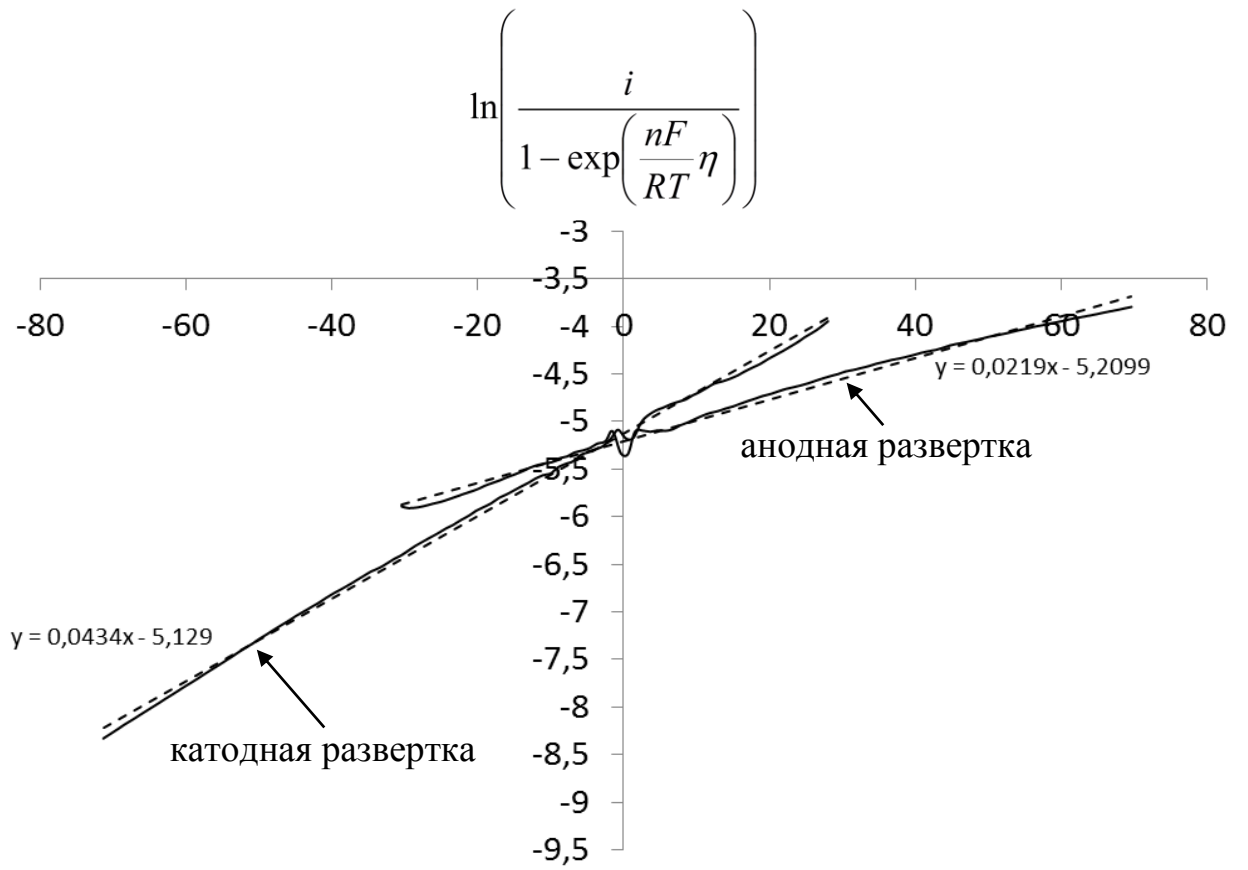


Рисунок 24 – Поляризационные кривые в 1М хлорной кислоте

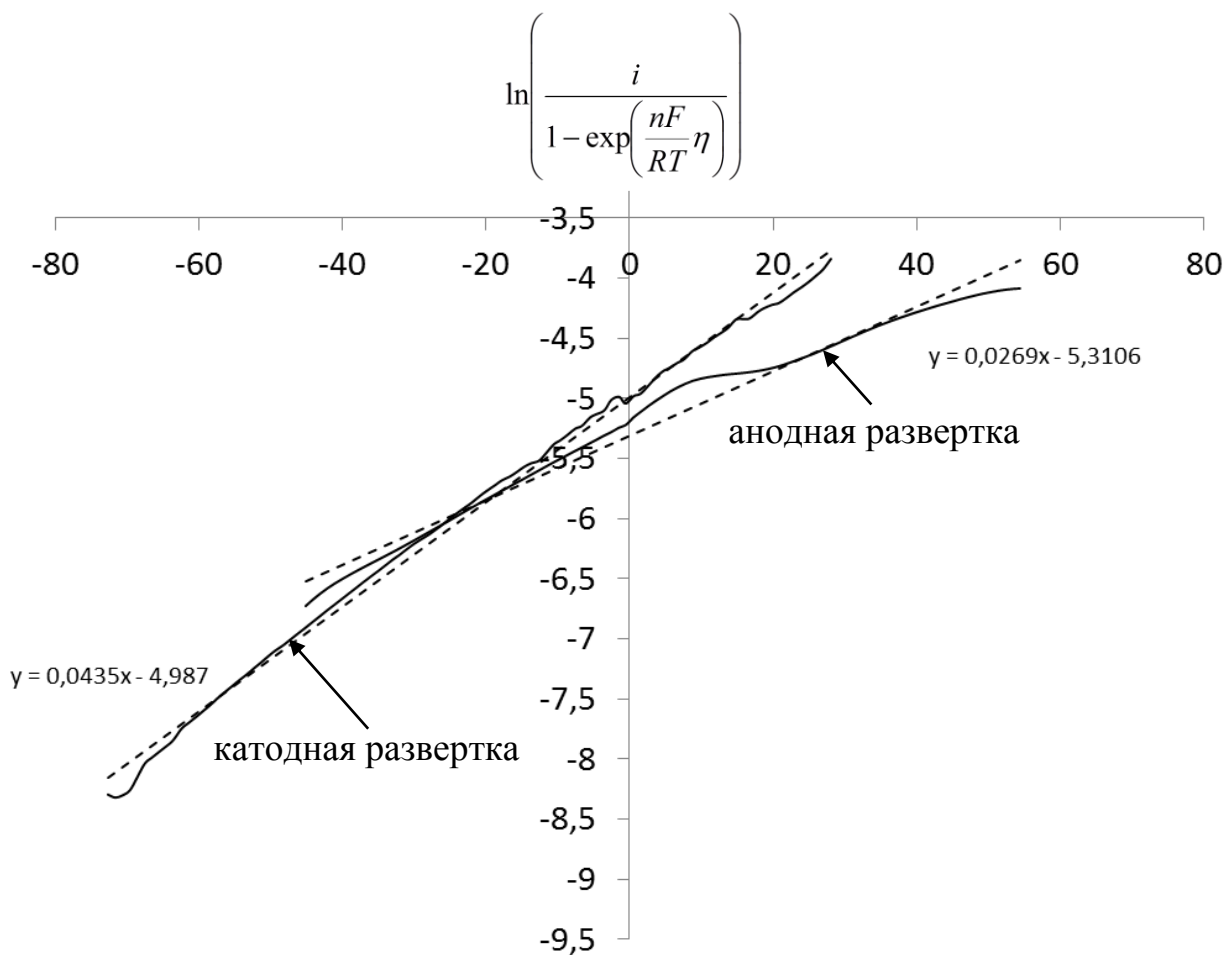


Рисунок 25 – Поляризационные кривые в 1М хлорной кислоте с добавкой  $1 \times 10^{-4}$  моль/л бензотриазола



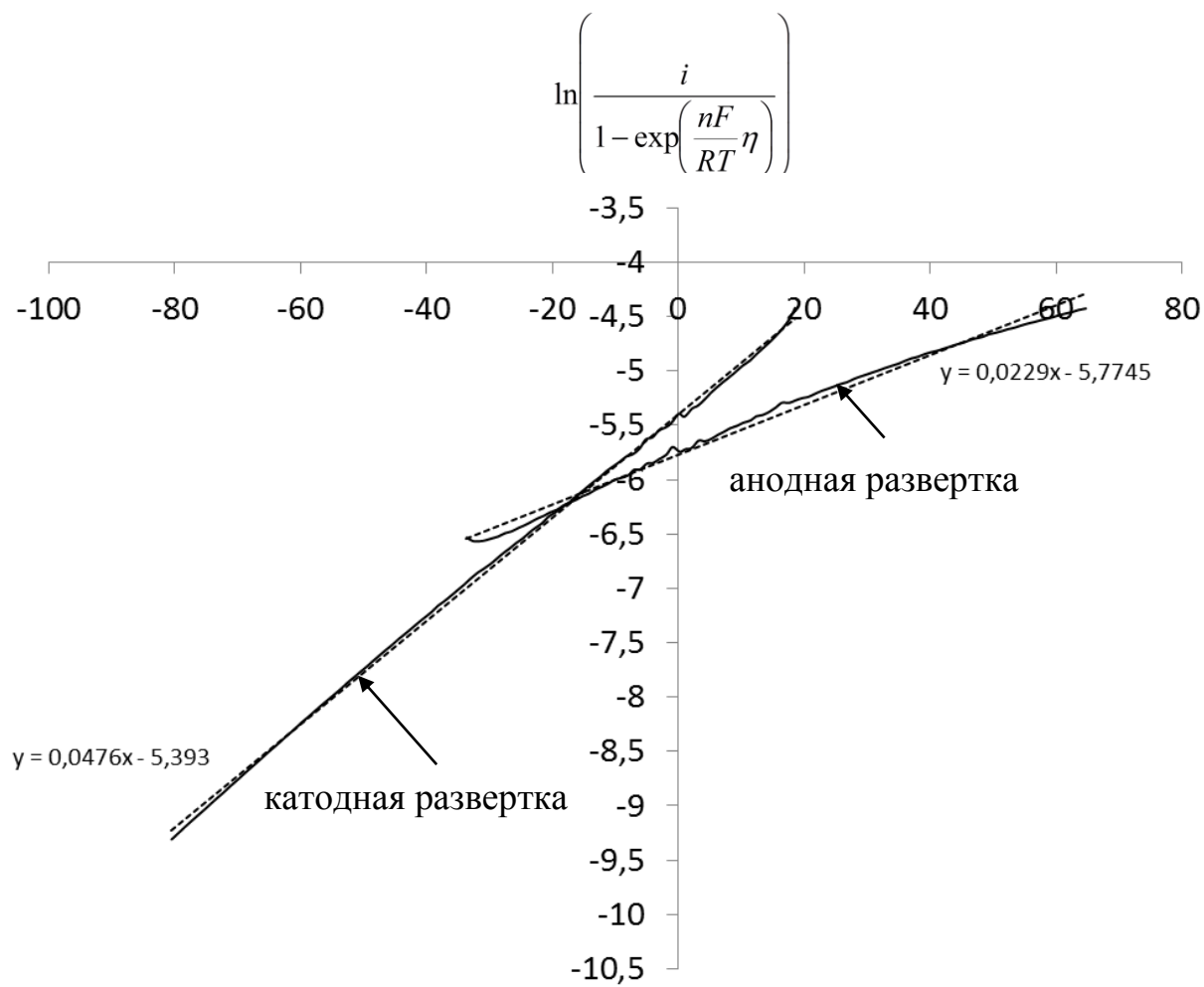


Рисунок 26 – Поляризационные кривые в 1М хлорной кислоте с добавкой  $1 \times 10^{-3}$  моль/л бензотриазола

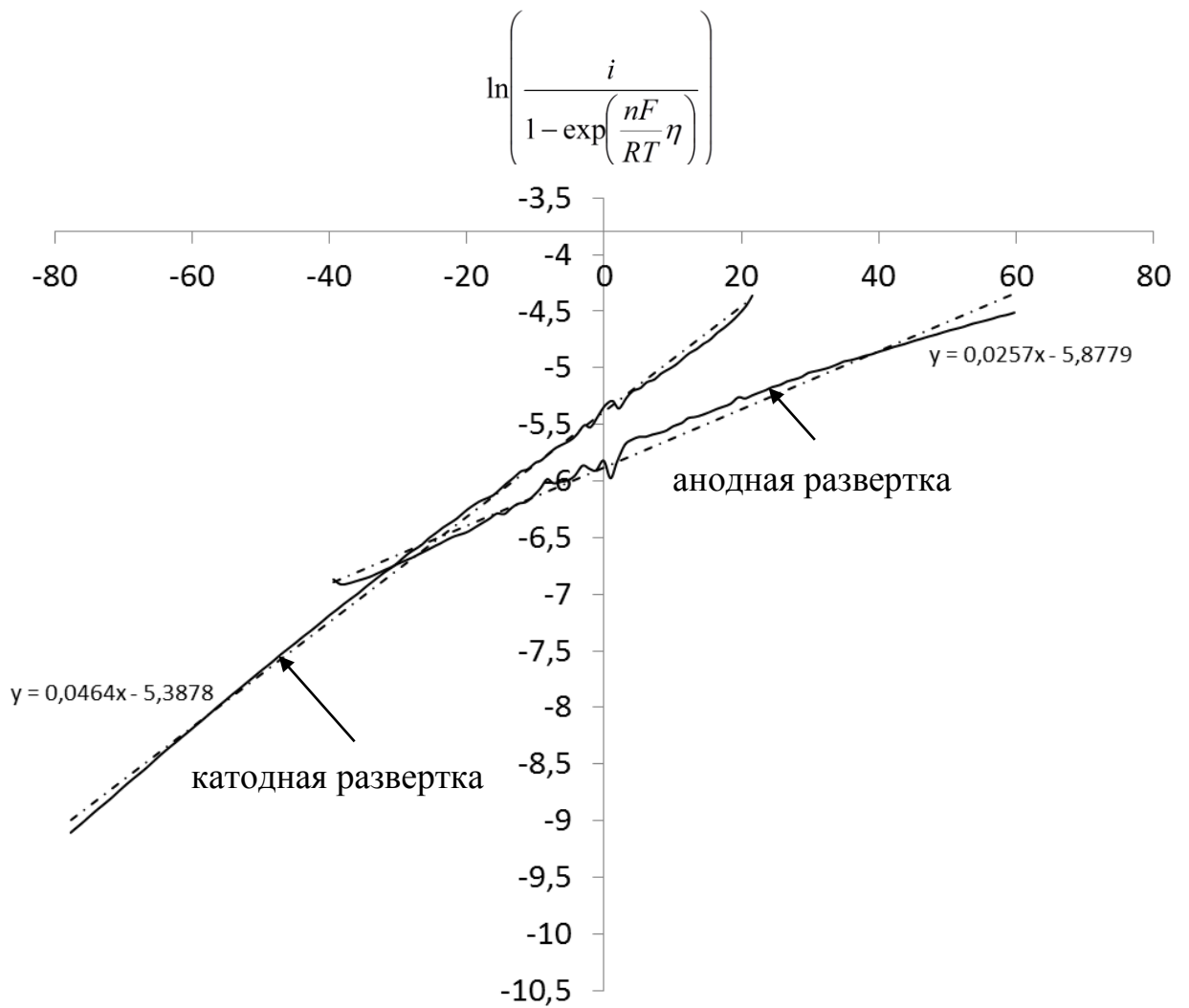


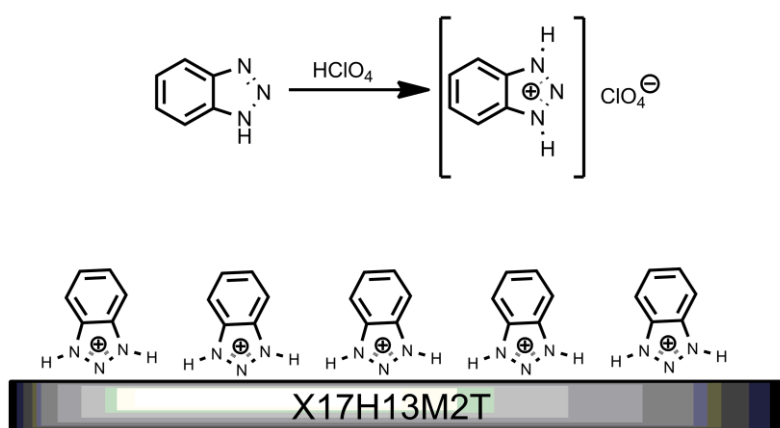
Рисунок 27 – Поляризационные кривые в 1М хлорной кислоте с добавкой  $1 \times 10^{-2}$  моль/л бензотриазола

Таблица 3 – Токи коррозии и эффективность ингибирования в 1 М хлорной кислоте при различной концентрации бензотриазола

Концентрация бензотриазола, моль/л		0	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-2}$
Ток коррозии, мкА	анодный ход	5,46	4,94	3,11	2,80
	катодный ход	5,92	6,83	4,55	4,57
Эффективность ингибирования, %	анодный ход	–	9,58	43,1	48,7
	катодный ход		–15,3	23,2	22,8
	Среднее значение		–2±13	33±10	36±13

не только активировать его антикоррозионные свойства, но и многократно повысить его растворимость в воде и практически полностью подавить растворимость в неполярных и слабополярных органических растворителях.

Ингибирующее действие молекулы бензотриазола обусловлено возможностью её протонированной формы связываться (адсорбироваться) на поверхности металла, вытесняя тем самым такие анионы как  $\text{Cl}^-$  и др. В нашем случае, механизм ингибирования можно изобразить следующим образом:



Катионная форма бензотриазола в кислой среде позволяет объяснить замедление катодной реакции деполяризации: ингибитор адсорбируется преимущественно на участках поверхности металла, заряженных более отрицательно.

Из таблицы 3 видно, что бензотриазол при концентрации  $1 \times 10^{-4}$  моль/л практически не оказывает ингибирующего действия. С точки зрения экономии вещества ингибитора оптимальной концентрацией бензотриазола в 1М хлорной кислоте является  $1 \times 10^{-3}$  моль/л, при которой эффективность ингибитора приближается к 50%. Поэтому дальнейшие исследования по подбору ингибиторов проводились при концентрациях ингибиторов  $1 \times 10^{-3}$  моль/л.

На рисунках 28 и 29 приведены поляризационные кривые для определения токов коррозии в 1 % хлорной кислоте в присутствии бензотриазола и без него. Ток коррозии без ингибитора составляет 2,5 мкА, что соответствует скорости коррозии 9,5 мкм/год, а с ингибитором –  $1,0 \pm 0,3$  мкА и  $3,8 \pm 1,1$  мкм/год. Следовательно, эффективность ингибирования бензотриазола в 1% хлорной кислоте составляет  $54 \pm 18$  %, т.е. достигает 70 %.

На рисунке 30 приведены анодные поляризационные кривые при сравнительно высоких потенциалах в 1% хлорной кислоте в присутствии бензотриазола и без него. Видно, что, как и для 1М хлорной кислоты, в 1 % кислоте как с добавкой бензотриазола, так и без нее, имеется ярко выраженный участок пассивности. Эффект ингибирования проявляется не только при потенциалах, близких к стационарному, но при всех анодных потенциалах.

На рисунке 31 приведены циклические поляризационные кривые для водной фазы установки с добавками  $10^{-3}$  моль/л бензотриазола и меркаптобензотриазола. Из рисунка следует, что, во-первых, величина скорости коррозии для всех растворов составляет 1–3 мкм/год. Во-вторых видно, что оба ингибитора практически не замедляют скорость коррозии. Этот неожиданный эффект можно объяснить тем, что в состав водной фазы входит формалин в достаточно высокой концентрации. В то же время известно, что в кислых средах формалин является достаточно эффективным

ингибитором коррозии. Например, при температурах около 100 °С в среде, содержащей 40–

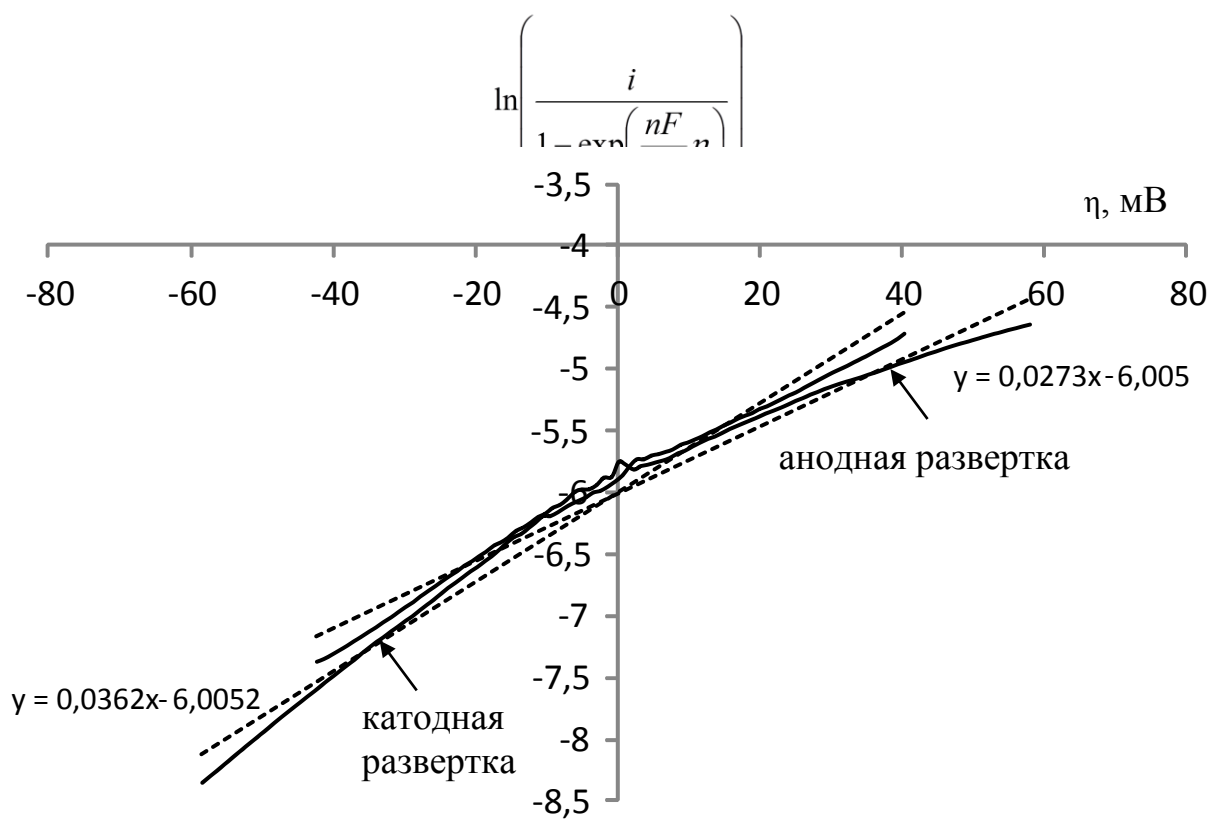


Рисунок 28 – Поляризационные кривые в 1% хлорной кислоте

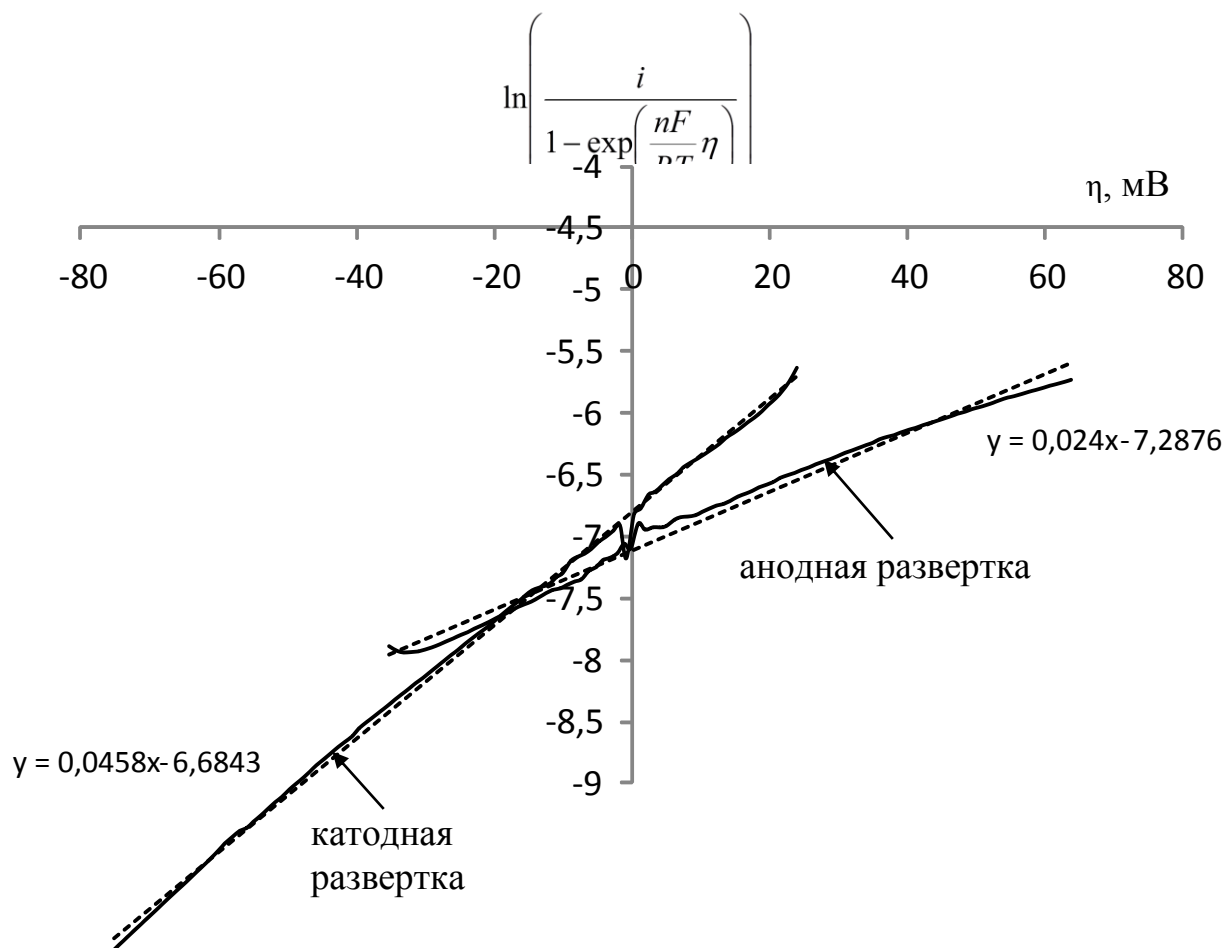


Рисунок 29 – Поляризационные кривые в 1% хлорной кислоте с добавкой бензотриазола  $1 \times 10^{-3}$  моль/л

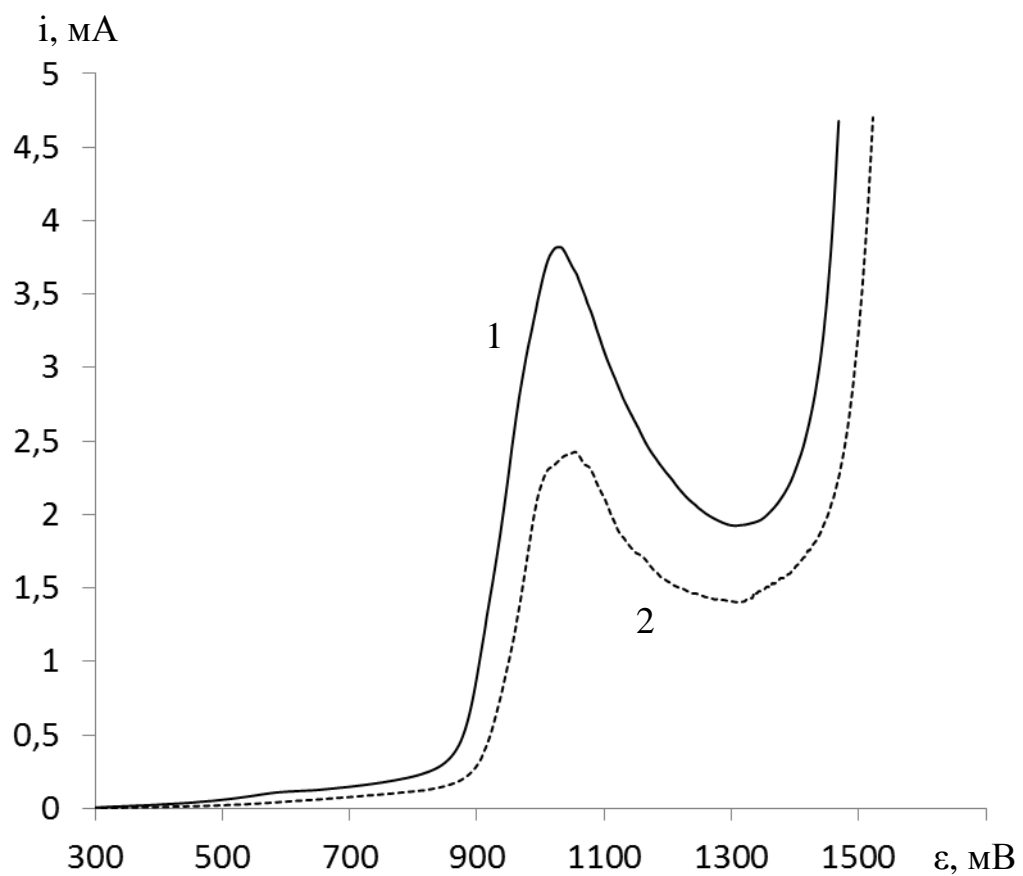


Рисунок 30 – Глубокая анодная развертка потенциала в 1% хлорной кислоте:

1 – без ингибитора; 2 – с добавкой бензотриазола  $1 \times 10^{-3}$  моль/л

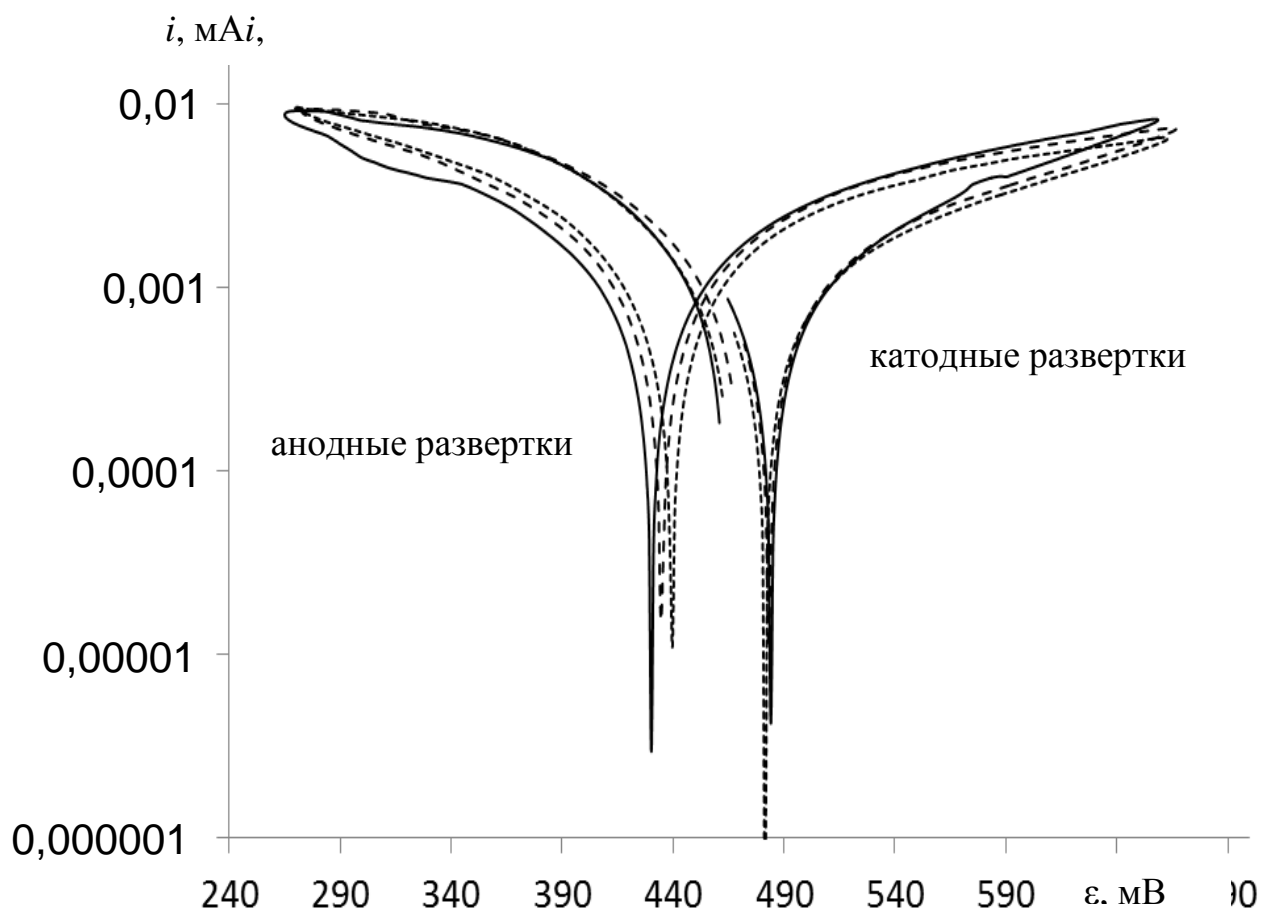


Рисунок 31 – Циклическая поляризационные кривые для водного слоя установки при различной концентрации ингибиторов:  
 (—) – 0; (---) – с добавкой бензотриазола  $1 \times 10^{-3}$  моль/л;  
 (- - -) – добавкой меркаптобензотриазола  $1 \times 10^{-3}$  моль/л



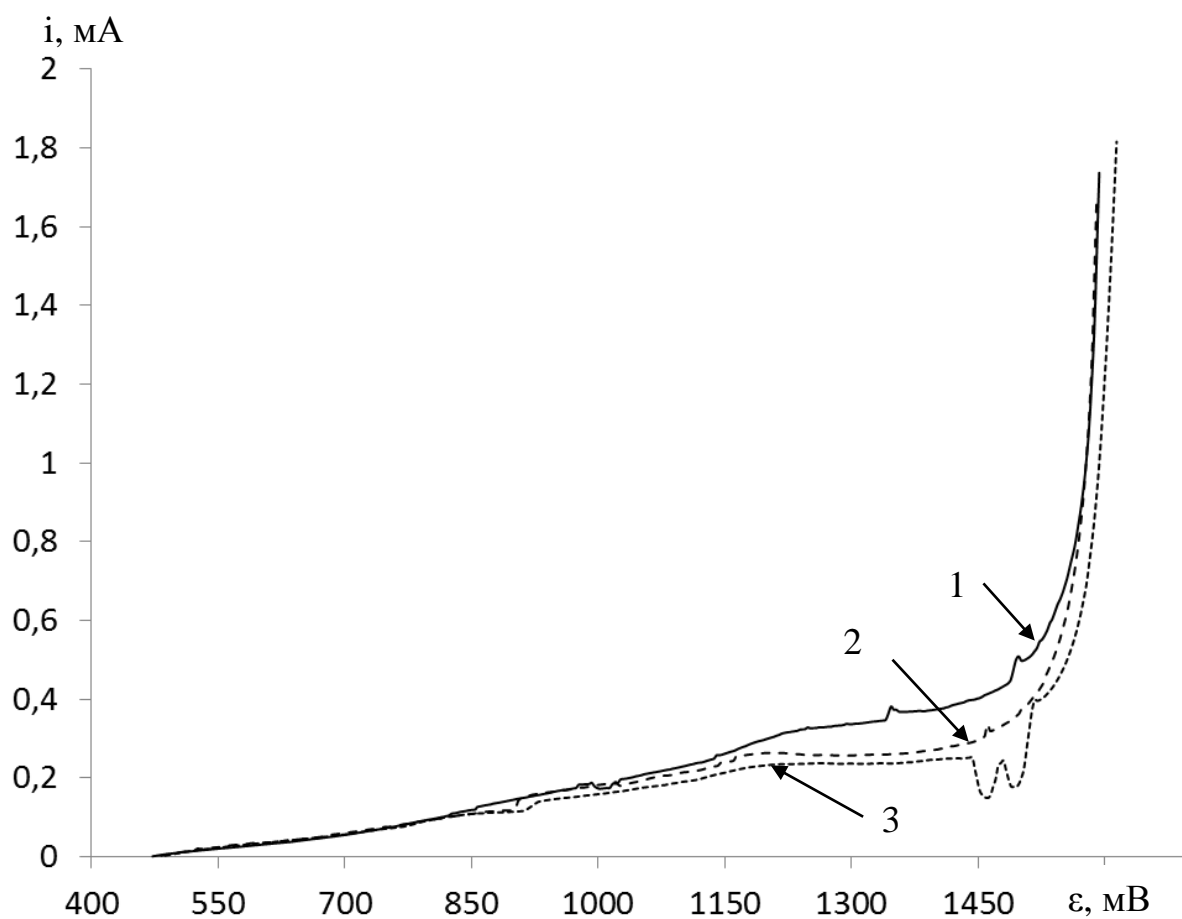


Рисунок 32 – Глубокие анодные поляризационные кривые для водного слоя установки при различной концентрации ингибиторов:  
 1 – 0; 2 – с добавкой бензотриазола  $1 \times 10^{-3}$  моль/л; 3 – с добавкой меркаптобензотриазола  $1 \times 10^{-3}$  моль/л

60 % формальдегида, 1–4 % муравьиной кислоты и 1–3 % серной кислоты коррозия хромоникелевых нержавеющей сталей значительно ниже, чем без формальдегида [31]. При содержании формальдегида более 5% скорость коррозии стали X18H10T составляет 2 мкм/год [30]. Однако при содержании формалина в реакционной среде менее 1–1,5 % этого количества недостаточно для надежного ингибирования [30].

Из рисунка 32 следует, что некоторый ингибирующий эффект оба исследованных ингибитора оказывают лишь при значительных анодных потенциалах. Но это не имеет практического значения, т.к. в условиях стационарной коррозии такие потенциалы вряд ли будут достигнуты.

Таким образом, исследованные ингибиторы коррозии оказывают действие только в растворах «чистых» кислот и их смесях, но не замедляют коррозию стали 10X17H13M2T в реальной водной фазе установки. Это обусловлено, по-видимому, высоким (более 5%) содержанием формальдегида, являющегося при таких концентрациях достаточно эффективным ингибитором в кислых растворах. Однако в литературе [30] есть сведения, что эффективность формальдегида в качестве ингибитора резко падает при его концентрации менее 2%. Поэтому, если в процессе работы установки имеется риск снижения концентрации формальдегида ниже этой концентрации, то, для подстраховки, есть смысл добавить в раствор один из исследованных ингибиторов в количестве  $10^{-3}$  моль/л.

При пробных электрохимических исследованиях образцов стали 10X17H13M2T со сварным швом было выяснено, что скорость коррозии таких образцов практически не отличается от скорости коррозии образцов без шва. Поэтому здесь результаты этих исследований не представлены. Кроме того, как следует из аналитического обзора, при коррозии в жидких средах сварных конструкций основными видами коррозии являются питтинговая и щелевая.

Отличить эти виды коррозии от фронтальной коррозии при электрохимических методах исследования крайне затруднительно, т.к. полученные величины скорости коррозии характеризуют общую скорость коррозии без выделения из нее скорости питтинговой.

Если коррозией стали и швов в условиях работы установки можно пренебречь, то в качестве причины появления свищей на сварных швах на первый план выходит качество сварки узлов установки. Поэтому следующая часть работы посвящена анализу способов сварки аустенитных нержавеющей сталей и выбору оптимальных режимов сварки.

**В третьем разделе** приводятся результаты потенциодинамических исследований коррозии стали 10X17H13M2T при температуре 90°C в различных средах: хлорной, фосфорной, их смеси, а также в реальной водной фазе установки синтеза ДМД без ингибитора коррозии и с ингибитором бензотриазолом.

## Заключение

1. Исследована электрохимическая коррозия стали 10X17H13M2T (далее сталь) в 1% хлорной, 1% фосфорной кислотах и смеси 1% хлорной и 0,5% фосфорной кислот при 90°C. Скорость коррозии в указанных средах имеет величину 5...15 мкм/год. При повышенных анодных потенциалах на всех поляризационных кривых имеются ярко выраженные пассивные участки.

2. Исследована электрохимическая коррозия стали в реальной водной фазе установки синтеза ДМД при 90°C. Скорость коррозии имеет величину 1...3 мкм/год.

3. Исследована коррозия стали в 1М хлорной кислоте в присутствии ингибитора коррозии бензотриазола и без него при 90°C. и различной концентрации бензотриазола. Эффективность ингибирования при концентрации бензотриазола  $1 \times 10^{-3}$  моль/л составляет  $(33 \pm 10)\%$ , а при концентрации  $1 \times 10^{-4}$  –  $(36 \pm 13)\%$ , т.е. достигает 50%.

4. Исследована коррозия стали в 1% хлорной кислоте в присутствии бензотриазола и без него при 90°C. Скорость коррозии без ингибитора составляет 9,5 мкм/год, а с ингибитором –  $3,8 \pm 1,1$  мкм/год. Следовательно, эффективность ингибирования бензотриазола в 1% хлорной кислоте составляет  $(54 \pm 18)\%$ , т.е. достигает 70%. Эффект ингибирования проявляется не только при потенциалах, близких к стационарному, но при всех анодных потенциалах.

5. Исследована электрохимическая коррозия стали в реальной водной фазе установки синтеза ДМД с добавками ингибиторов  $1 \times 10^{-3}$  моль/л бензотриазола и меркаптобензотриазола при 90°C. Величина скорости стационарной коррозии для всех растворов составляет 1...3 мкм/год. Показано, что оба ингибитора практически не замедляют скорость коррозии.

6. Высказано предположение, что сравнительно невысокая скорость коррозии стали в водной фазе установки обусловлена адсорбцией на поверхности стали молекул формальдегида. Т.е. в водной фазе формальдегид

при концентрации 5...10% является более успешным ингибитором коррозии, чем исследованные ингибиторы при их концентрации  $1 \times 10^{-3}$  моль/л.

7. На поляризационных кривых при достаточно высоких потенциалах в водной фазе область пассивности отсутствует. Эффект исследованных ингибиторов проявляется только при высоких анодных потенциалах.

8. Общая скорость коррозии образцов стали со сварным швом практически не отличается от скорости коррозии образцов без шва. При коррозии сварных конструкций в жидких средах основными видами коррозии являются питтинговая и щелевая. Отличить эти виды коррозии от фронтальной коррозии при электрохимических методах исследования крайне затруднительно, т.к. полученные величины скорости коррозии характеризуют общую скорость коррозии без выделения из нее скорости питтинговой.

9. Наличие свищей на сварных швах обусловлено в основном не коррозией стали, а неудовлетворительным качеством сварки. Внутренняя поверхность швов, по-видимому, имеет большое количество дефектов, которые со временем преимущественно разъедаются за счет питтинговой коррозии вплоть до появления свищей.

На основании приведенных выше выводов можно дать следующие основные рекомендации:

1. Для замедления коррозии стали и сварных швов все же можно рекомендовать введение в водную фазу исследованных ингибиторов коррозии в количестве  $1 \times 10^{-3}$  моль/л. Это позволит продублировать защитное действие формальдегида, если его концентрация в водной фазе по технологическим причинам опустится ниже 2%.

2. Для повышения коррозионной стойкости сварных соединений необходимо повысить культуру производства, соблюдать требования нормативных документов по сварке. Процессы сварки необходимо вести с минимальным тепловложением.

## Список используемых источников

1. Кирпичников П.А., Береснев В.В., Попова Л.М. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука: - Учеб. пособие для вузов. — 2-е изд., перераб. — Л.: Химия, 1986 — 224 с. ил.
2. Туфанов Д. Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов: справочник / Д.Г. Туфанов. М.: Metallurgy, 1990. 320с.
3. Fattah-alhosseini A., Saatchi A., Golozar M.A., Raeissi K. The transpassive dissolution mechanism of 316L stainless steel // *Electrochimica Acta*. 2009. V. 54. P. 3645–3650.
4. Lizlovs E.A., Bond A.P. Anodic polarization behavior of high-purity 13 and 18% Cr stainless steel. // *J. Electrochem. Soc.* 1975. V. 122, №6. P.719–722.
5. El Dahan H. A. Pitting corrosion inhibition of 316 stainless steel in phosphoric acid-chloride solutions. Part I. Potentiodynamic and potentiostatic polarization studies. // *J. Mat. Sci.* 1999. V.34. P. 851– 857.
6. Lewis G., Fox P.G., Boden P.J. Corrosion of Fe-12Cr iron – chromium alloys in o-phosphoric acid. // *Corrosion Sci.* 1980. V. 20. P. 331–339.
7. Ait Albrimi Y., Eddib A., Douch J., Berghoute Y., Hamdani M., Souto R.M. Electrochemical Behaviour of AISI 316 Austenitic Stainless Steel in Acidic Media Containing Chloride Ions // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2011. V.6. P. 4614 – 4627.
8. Stolica N. Pitting corrosion on Fe – Cr alloys // *Corrosion Sci.* 1969. V.9. P. 205 – 216.
9. Lai W. Y., Zhao W. Z., Yinb Z. F., Zhanga J. Electrochemical and XPS studies on corrosion behaviours of AISI 304 and AISI 316 stainless steels under plastic deformation in sulphuric acid solution // *Surf. Interface Anal.* 2011. (wileyonlinelibrary.com) DOI 10.1002/sia.3830.

10. Sugimoto K., Sawada Y. The role of molybdenum additions to austenitic stainless steels in the inhibition pitting in acid chloride solutions // *Corrosion Sci.* 1977. V. 17. P. 425 – 445.
11. Benali O., Larabi L., Harek Y. Adsorption and inhibitive corrosion properties of thiourea derivatives on cold rolled steel in 1 M HClO<sub>4</sub> solutions // *J. Appl. Electrochem.* 2009. V. 39. P. 769–778.
12. Prajila M., Sam J., Bincy J., Abraham J. Electroanalytical studies on the Interaction of 4-(N, N-Dimethylaminobenzilidene)-3-mercapto-6-methyl-1, 2, 4-triazin (4H)-5-one (DAMMT) with mild steel in perchloric acid // *J. Mater. Environ. Sci.* 2012. V. 3(6). P. 1045 – 1064.
13. Prinz H., Strehblow H. Investigations on pitting corrosion of iron in perchlorate electrolytes // *Corrosion Sci.* 1998. V. 40. № 10. P. 1671 – 1683.
14. Houyi Ma, Guiqiu Li, Shenhao Chen, Shiyong Zhao, Xiaoliang Cheng. Impedance investigation of the anodic iron dissolution in perchloric acid solution // *Corrosion Sci.* 2002. V. 44. P. 1177–1191.
15. Vladimir Cihal, Rudolf Stefec. On the development of the electrochemical potentiokinetic method // *Electrochimica Acta.* 2001. V.46. P. 3867–3872.
16. Lang G., Ujvari M., Horanyi G.. On the reduction of ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> ions in the course of metal dissolution in HClO<sub>4</sub> solutions // *Corrosion Sci.* 2003. V. 45. P. 1–5.
17. Сухотин А. М., Ганкин Е. А., Хентов А. И. Анодное поведение пассивного железа и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в растворах HClO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. // *Пассивность и коррозия металлов.*/ Под ред. А. М. Сухотина, В. М. Беренблит. Л.: ГИПХ. 1975. С. 4 – 15.
18. Сухотин А. М., Михалева М. В., Ганкин Е. А., Хентов И. А. Об ингибирующем и стимулирующем действии ClO<sub>4</sub> на растворение пассивного железа. // *Ингибирование и пассивирование металлов. Тезисы докладов к научному симпозиуму.* Изд. Ростовского университета. 1973. С. 189 – 191.

19. Burstein G.T., Marshal P.I. The coupled kinetics of film growth and dissolution of stainless steel repassivating in acid solutions // *Corrosion Sci.* 1984. V. 24. №5. P. 449 – 462.
20. Babic-Samardzija K., Khaled K.F., Hackerman N. Investigation of the inhibiting action of O-, S- and N-dithiocarbamate(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) cobalt(III) complexes on the corrosion of iron in HClO<sub>4</sub> acid // *Applied Surface Sci.* 2005. V. 240. P. 327–340.
21. Larabi L., Benali O., Harek Y. Corrosion inhibition of cold rolled steel in 1 M HClO<sub>4</sub> solutions by N-naphtyl N'-phenylthiourea // *Materials Letters.* 2007. V. 61. P. 3287–3291.
22. El Azhar M., Traisnel M., Mernari B., Gengembre L., Bentiss F., Lagrene M. Electrochemical and XPS studies of 2,5-bis(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazoles adsorption on mild steel in perchloric acid solution // *Applied Surface Sci.* 2002. V. 185. P. 197–205.
23. Mounim Lebrini, Michel Traisnel, Michel Lagrene, Bouchaib Mernari, Fouad Bentiss. Inhibitive properties, adsorption and a theoretical study of 3,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazoles as corrosion inhibitors for mild steel in perchloric acid // *Corrosion Sci.* 2008. V. 50. P. 473–479.
24. Noriyuki Ohno, Hiroshi Nishihara, Kunitsugu Aramaki. Electrochemical and spectroscopic studies on inhibition mechanism of benzyl thiocyanate for iron corrosion in 1N perchloric and hydrochloric acid solutions // *Corrosion Sci.* 1994. V. 36. №4. P. 583 – 591.
25. Ali Ehsani, Mohammad Ghasem Mahjani, Reza Moshrefi, Hossein Mostaanzadeha, Javad Shabani Shayeh. Electrochemical and DFT study on the inhibition of 316L stainless steel corrosion in acidic medium by 1-(4-nitrophenyl)-5-amino-1H-tetrazole // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 20031.
26. Galal A., Atta N.F., Al-Hassan M.H.S. Effect of some thiophene derivatives on the electrochemical behavior of AISI 316 austenitic stainless steel in acidic solutions containing chloride ions. I. Molecular structure and inhibition efficiency relationship // *Materials Chemistry and Physics.* 2005. V. 89. P. 38–48.



27. El Dahan H. A. Pitting corrosion inhibition of 316 stainless steel in phosphoric acid-chloride solutions. Part I. Potentiodynamic and potentiostatic polarization studies // *Journal of Materials Sci.* 1999. V. 34. P. 851–857.
28. Narges Goudarzi, Hadi Farahani. Investigation on 2-mercaptobenzothiazole behavior as corrosion inhibitor for 316-stainless steel in acidic media // *Anti-Corrosion Methods and Materials.* 2014. V. 61. №1. P. 20–26.
29. Domingos D.V., Tozzi F. C., Barros E.V., Pinto F.E., Sad C.M.S., Filgueiras P.R., Lacerda V.Jr., Dias H.P., Aquijea G.M., Romão W. Study of the Naphthenic Corrosion of AISI 316 and AISI 1020 Steels by Light, Scanning Electron and Atomic Force Microscopies // *J. Braz. Chem. Soc.* 2018. Vol. 29, № 11, P. 2244–2253.
30. Лабутин А.Л. Коррозия и защита химической аппаратуры, т. 5. Промышленность синтетического каучука. / Под ред. А.М. Сухотина. М.: Химия. 1970. 368с.
31. Teeple H.O. Corrosion by Some Organic Acids And Related Compounds // *Corrosion.* 1952. V. 8. No. 1. P. 14–28.