

Ингибирование пируватом натрия коррозии стали в воде

В. В. Паршутин^{а,*}, А. М. Парамонов^а, А. В. Коваль^а, В. И. Лозан^б

^аИнститут прикладной физики, Молдавский государственный университет,
г. Кишинев, MD-2028, Молдова

^бИнститут химии, Молдавский государственный университет,
г. Кишинев, MD-2028, Молдова,
*e-mail: vlad.parshutin40@mail.ru

Поступила в редакцию 11.02.2024

После доработки 27.03.2025

Принята к публикации 01.04.2025

Исследован процесс коррозии стали Ст3 в воде с добавлением пирувата натрия гравиметрическим, электрохимическим методами и рентгенофазовым анализом. Показано, что введение в коррозионную среду исследуемой добавки значительно уменьшает коррозию стали. В зависимости от времени испытаний и концентрации ингибитора скорость коррозии снижается до 3,8–6,0 раз при степени защиты 73,9–83,3%.

Ключевые слова: коррозия стали Ст.3, ингибитор коррозии, пируват натрия, покровные защитные слои

УДК 620.197.323.669.14

<https://doi.org/10.52577/eom.2025.61.2.25>

ВВЕДЕНИЕ

На практике очень часто использование ингибиторов является единственным возможным методом защиты от коррозии металлоемких конструкций, в которых вода и водные растворы используются в качестве рабочих жидкостей. Эффективность применения последних зависит от солевого состава воды, меняющегося в зависимости от времени года и местности. К сожалению, подбор ингибиторов и их концентрации могут быть определены только экспериментально.

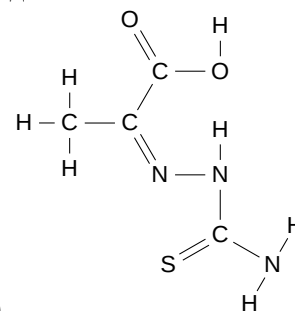
В качестве ингибиторов часто используются карбоновые кислоты и их соли [1–6]. Однако при определенных достоинствах эти ингибиторы имеют недостатки. Так, при применении в качестве ингибитора коррозии аминогуанидина пировиноградной кислоты в концентрации 0,05–1,0 г/л [4] достигается в ряде случаев снижение скорости коррозии почти до 9 раз. Однако наблюдается очень неравномерное воздействие ингибитора на коррозионный процесс во временном интервале испытаний. Кроме того, получение ингибитора усложнено, что приводит к удорожанию продукта.

Целью данной работы является изучение ингибирующих свойств на коррозию сталей в воде пирувата натрия

– стабильной соли

$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{O} - \text{Na} \end{array}$$
 пировиноградной кислоты, являющегося оксидантом [7]. Свойства пирувата натрия как

ингибитора сравниваются со свойствами другой соли пировиноградной кислоты – тиосемикар-



базида (ТСКПВК)

[8].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При проведении экспериментов использовали методику, подробно описанную в [8, 9]. Коррозионной средой служила кишиневская водопроводная вода, по химическому составу средне-жесткая или умеренно жесткая. Ее химический состав с учетом сезонных отклонений соответствовал, мг/л: Ca^{2+} – 72,5, Mg^{2+} – 19,5, HCO_3^- – 98, SO_4^{2-} – 204, Cl^- – 57, CO_3^{2-} – 6. Величина pH изменялась в пределах 7,2–7,6, а общая жесткость равнялась 5,22 ммоль/л при общем солесодержании 457 мг/л. По значению индекса Ланжелье (–0,08) ее состояние близко к равновесному. По суммарному содержанию хлорид- и сульфат-ионов (выше 150 мг/л) вода, по классификации И.Л. Розенфельда [10], относится к сильно агрессивным средам.

Использовали образцы из стали Ст.3 с химическим составом, вес. %: С – 0,2; Мп – 0,65; Si – 0,25; Cr – 0,25; остальное – железо. Скорость коррозии определяли гравиметрически. Эффект

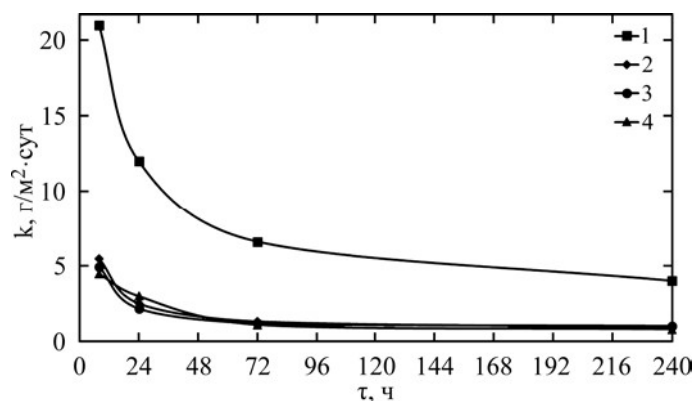


Рис. 1. Влияние продолжительности испытаний на скорость коррозии при концентрации ингибитора, г/л: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,25; 4 – 0,5.

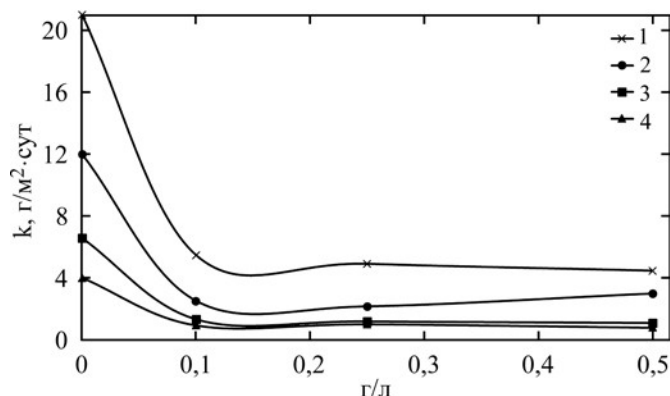


Рис. 2. Влияние концентрации ингибитора на скорость коррозии при длительности испытаний, ч: 1 – 8; 2 – 24; 3 – 72; 4 – 240.

действия ингибитора количественно оценивали по критерию степени защиты, определяемому по формуле $Z = (k - k_1)/k \times 100\%$, где k_1 и k – скорости коррозии металла соответственно с применением ингибитора и без него. Степень защиты характеризует полноту подавления коррозии. Для оценки эффективности ингибиторов использовали также коэффициент торможения $\gamma = k/k_1$, показывающий, во сколько раз снижается скорость коррозии в результате действия ингибитора.

Для изучения продуктов коррозии, образовавшихся на поверхности стали, проводили рентгенофазовый анализ на универсальном дифрактометре ДРОН-УМ1 при кобальтовом излучении. Фазовый состав определяли непосредственно на прокорродировавших образцах.

Влияние пирувата натрия на анодные потенциодинамические зависимости и на значения стационарного потенциала обесточенного электрода во времени в стационарных условиях изучали как в воде, так и на фоне 0,1Н раствора Na_2SO_4 . Использовали потенциостат ПИ-50-1.1 со скоростью развертки 5×10^{-3} В/с и стандартную электрохимическую ячейку с плоским электродом (рабочая площадь 1 см^2), с изолированными боковой и задней поверхностями. Потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода, а затем пересчитывали их

значения относительно нормального водородного электрода.

Качественный химический анализ растворов на наличие ионов Fe(II) и Fe(III) осуществляли по известной методике [11]. Ионы Fe(II) при добавлении в раствор 1,10-фенантролина образовывали оранжево-красное окрашивание, а при добавлении сульфосалициловой кислоты ионы железа образуют ряд окрашенных комплексных соединений, причем в слабощелочной среде ($\text{pH}=5-6$) кислота реагирует только с Fe(III) (красное окрашивание), а в слабощелочной ($7 < \text{pH} < 9$) – с ионами Fe(II) и Fe(III) (желтое окрашивание).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При коррозии стали Ст.3 в воде наблюдается монотонно убывающая зависимость скорости коррозии от времени испытаний до установления динамического равновесия после 120 часов выдержки благодаря формированию на корродирующей поверхности пленки из продуктов коррозии (рис. 1, 2). При этом скорость коррозии падает с $21 \text{ г/м}^2 \cdot \text{сут}$ при 8 часах выдержки до $4,0 \text{ г/м}^2 \cdot \text{сут}$ при 240 часах. Следует отметить, что здесь набор продуктов коррозии более узкий, чем при натурных испытаниях погружного насоса [12]. В этом случае не успевает образо-

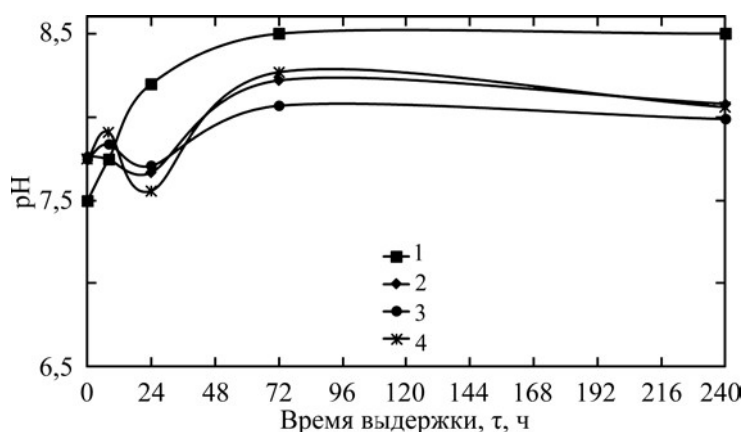


Рис. 3. Влияние продолжительности испытаний на pH среды при концентрации ингибитора, г/л: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,25; 4 – 0,5.

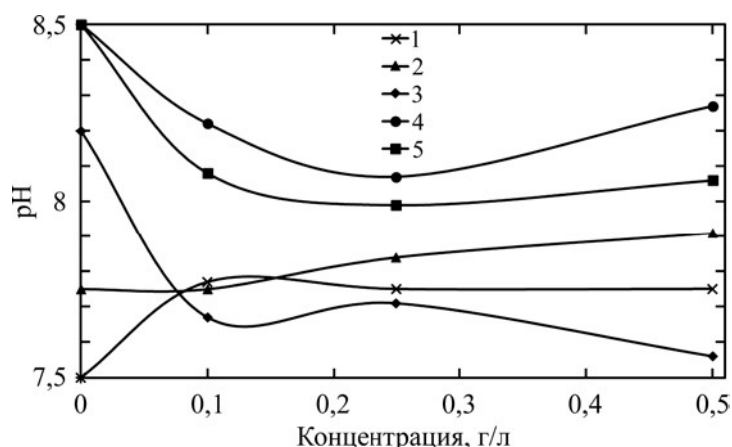


Рис. 4. Влияние концентрации ингибитора на pH среды при длительности испытаний, ч: 1 – 0; 2 – 8; 3 – 24; 4 – 72; 5 – 240.

ваться магнетит Fe_3O_4 , существенно снижающий скорость коррозии. На корродирующей поверхности зафиксированы оксид и гидроксид железа – маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и лепидокрокит $\gamma\text{-FeOOH}$. Обнаружены следы карбонатных отложений в виде кальцита CaCO_3 и небольшое количество сульфатов. В основном снижение скорости коррозии определяется формированием на корродирующей поверхности маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Со временем при коррозии стали в воде до 48 часов выдержки наблюдается подщелачивание среды (рис. 3, 4) от pH=7,55 до pH=8,5, и с последующим увеличением времени испытаний значения pH практически остаются неизменными.

При введении ингибитора в коррозионную среду скорость коррозии во времени изменяется по тому же закону, что и без него (рис. 1). Однако при этом концентрация ингибитора в изученных пределах не влияет на скорость коррозии стали (рис. 1, 2). Однако независимость скорости коррозии от времени испытаний практически наступает уже после 24 часов выдержки, когда формируется покровная пленка (вместо 120 часов в случае коррозии без ингибитора).

Рентгенофазовый анализ продуктов коррозии показывает, что пленка в присутствии ингибитора состоит из кубического оксида $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,

небольших количеств оксида $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, лепидокрокита $\gamma\text{-FeOOH}$ и акагениита $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Обнаружены также следы кальцита CaCO_3 . Одновременно наблюдались четкие линии, идентифицировать которые не удалось. Вероятно, они относятся к продуктам взаимодействия ионизированного железа с ингибитором или продуктами его разложения.

При введении пирувата натрия в воду наблюдается некоторое подщелачивание раствора, притом одинаковое для всех использованных концентраций ингибитора (рис. 3, 4). Видно, что чем выше концентрация пирувата натрия, тем больше подщелачивается раствор при 8 часах испытаний. При 24 часах pH несколько уменьшается, а максимум ее величины наблюдается при 72 часах экспозиции, а к 240 часам испытаний pH опять несколько снижается. В коррозионной среде наблюдали желтое окрашивание при добавлении сульфосалициловой кислоты, что свидетельствует о наличии ионов Fe(II) и Fe(III) . Присутствие ионов Fe(II) подтверждается и оранжево-красным окрашиванием раствора при добавлении в него 1,10-фенантролина.

В таблице приведены показатели коррозионного процесса стали Ст.3 в воде с добавками пирувата натрия и тиосемикарбазона пировино-

Таблица. Влияние концентрации пирувата натрия и времени испытаний на показатели ингибирования коррозионного процесса стали Ст 3 в воде (числитель – с добавкой пирувата, знаменатель – с добавкой ТСКПВК)

Концентрация ингибитора, г/л	Время испытаний τ , ч	Коэффициент торможения γ	Степень защиты Z , %
0,1	8	3,8/4,0	73,9/75,1
	24	4,8/5,3	79,0/81,0
	72	5,0/6,0	79,9/83,2
	240	4,3/6,5	76,6/84,7
0,25	8	4,3/3,8	76,5/73,6
	24	5,5/6,9	81,9/85,3
	72	5,5/6,5	81,8/84,5
	240	4,4/6,0	77,2/83,3
0,5	8	4,7/3,7	78,7/73,3
	24	4,0/6,4	75,0/84,3
	72	6,0/4,6	83,3/78,2
	240	5,0/4,2	78,4/79,0

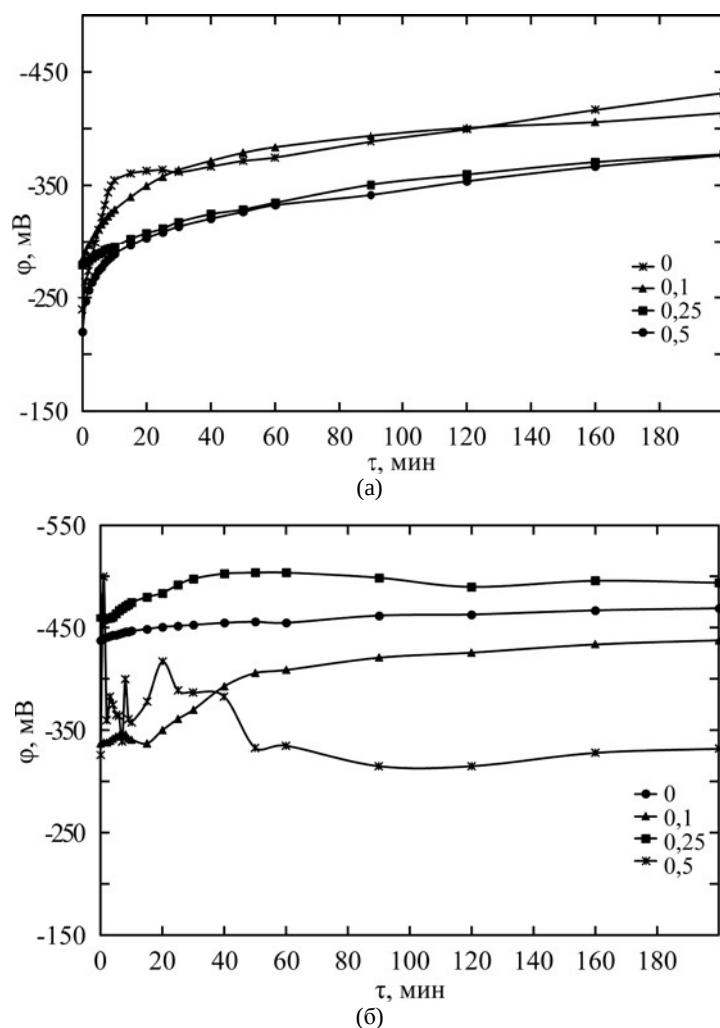


Рис. 5. Влияние времени испытаний на значения стационарного потенциала в воде (а) и 0,1N растворе Na_2SO_4 (б) при концентрации ингибитора, г/л: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,25; 4 – 0,5.

градной кислоты. Из этих данных видно, что максимальное снижение коррозионных потерь наблюдается в случае использования ТСКПВК – в 6,9 раза при степени защиты 85,3% (концентрация 0,25 г/л при времени испытаний 24 часа), тогда как в случае использования пирувата натрия величина γ не превышает 6,0 при $Z = 83,3\%$ (концентрация 0,5 г/л при времени испытаний 72 часа). И при других концент-

рациях ингибитора чаще всего ТСКПВК подавляет коррозию стали сильнее, чем пируват натрия, хотя в случае использования последнего коррозия во времени подавляется более равномерно. Большее подавление коррозии стали с использованием ТСКПВК, вероятнее всего, объясняется формированием на корродирующей поверхности марказита FeS_2 [8]. Дисульфид железа нерастворим в воде, и его осаждение в

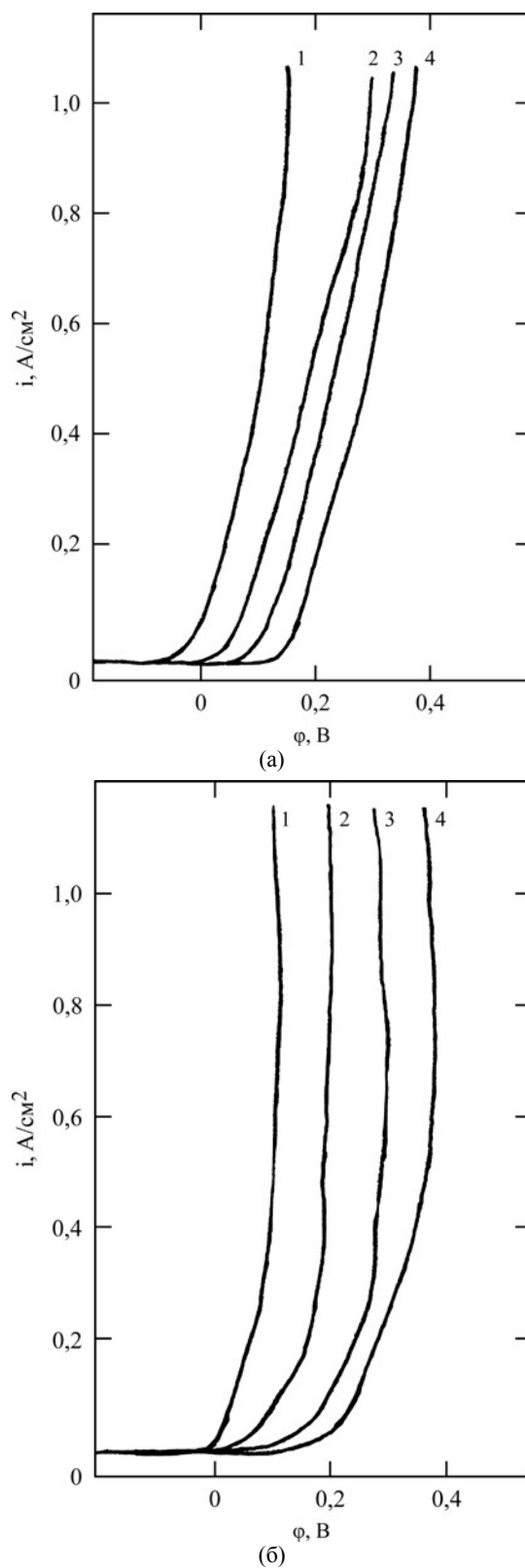


Рис. 6. Потенциодинамические поляризационные кривые стали Ст.3 в воде (а) и в 0,1N Na₂SO₄ (б) в зависимости от концентрации пирувата натрия, г/л: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,25; 4 – 0,5.

порах оксидно-гидроксидной пленки способствует большому уменьшению скорости коррозии стали.

Поляризационные измерения показали, что введение пирувата натрия в воду сдвигает значения стационарного потенциала в отрицательную сторону (рис. 5а). Максимальное

разблагораживание происходит в первые 20 минут выдержки. При этом значения потенциала со временем сдвигаются в положительную сторону тем больше, чем выше концентрация ингибитора, и тем меньшее разблагораживание происходит со временем.

В случае добавки ингибитора в 0,1N раствор Na_2SO_4 зависимость потенциала более сложная (рис. 5б). Без ингибитора потенциал тоже разблораживается в основном в первые 20 минут испытаний, а затем остается практически неизменным. С увеличением концентрации пирувата натрия в растворе потенциал сдвигается в положительную сторону, в основном тем больше, чем выше концентрация ингибитора.

Анодные потенциодинамические кривые, полученные в воде или 0,1N Na_2SO_4 (рис. 6), показывают, что введение ингибитора способствует сдвигу потенциала растворения в положительную сторону тем больше, чем выше концентрация пирувата натрия. При этом более положительные его значения наблюдаются в 0,1N Na_2SO_4 .

ВЫВОДЫ

1. Показано, что введение в воду пирувата натрия способствует существенному снижению скорости коррозии стали.

2. Установлено, что стационарный потенциал первоначально смещается в отрицательную сторону, а по мере образования покровной пленки продуктов коррозии стабилизируется.

3. Показано, что при коррозии стали в воде в присутствии пирувата натрия формируется покровная пленка, содержащая малорастворимый комплекс двухвалентного железа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа выполнена в рамках проектов ANCD 20.80009.5007.06 (2020–2023) «Intensificarea proceselor de transfer și procesare în câmpuri electrice, electromagnetice, cavitaționale; aplicativitatea» и CDAETP 011203 (2024–2027) «Cercetarea și dezvoltarea avantajelor electroconvecției, electroactivării, fluidizării magnetice la intensificarea transferului de căldură și procesării», а также ANCD 20.80009.5007.18 (2020–2023) «Получение новых микро- и наноструктурированных материалов физико-химическими методами и разработка технологий на их основе» и CDAETP 011204 (2024–2027) «Tehnologie de modificare a suprafețelor oțelurilor de construcție și celor medicale la acțiunea complexă cu descărcări electrice în impuls, deformare plastică și tratament plasmochimic în electroliți», а также CDAETP 010602 (2024–2027) «Sinteza și studiul materialelor noi în baza combinațiilor complexe cu liganzi polifuncționali și cu proprietăți utile în medicină, biologie și tehnică».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Florence, G.R.H., Anthony, A.N., Sahayaraj, J.W., Amalraj, A.J., et al., Corrosion inhibition of carbon steel by adipic acid – Zn^{2+} system, *Ind. J. Chem. Technol.*, 2005, vol. 12, no. 7, p. 472.
2. Паршутин, В., Шолтоян, Н., Чернышева, Н., Коваль, А., Болога, О., Шафранский, В., *Ингибитор коррозии сталей в воде*. Патент РМ № 243. 2010.07.31, ВОПИ № 07/2010.
3. Лозан, В., Паршутин, В., Шолтоян, Н., Чернышева, Н., Коваль, А., *Ингибитор коррозии сталей в воде*. Патент РМ № 359. 2011.04.30, ВОПИ № 04/2011.
4. Туртэ, К., Чапурина, Л., Паршутин, В., Доника, И., Шолтоян, Н., Чернышева, Н., Коваль, А., *Ингибитор коррозии сталей в воде*. Патент РМ № 441. 2011.11.30, ВОПИ № 11/2011.
5. Туртэ, К., Чапурина, Л., Паршутин, В., Шолтоян, Н., Чернышева, Н., Коваль, А., *Ингибитор коррозии сталей в воде*. Патент РМ № 4310. 2014.11.30, ВОПИ № 11/2014.
6. Лозан, В., Паршутин, В., Шолтоян, Н., Чернышева, Н., Коваль, А., *Ингибитор коррозии сталей в воде*. Патент РМ № 1025. 2016.04.30, ВОПИ № 04/2016.
7. Cody, G.D., Vactor, N.Z., Filley, T.R., et al., Primordial carbonylated iron-sulfur compounds and the synthesis of pyruvate, *Science*, 2000, vol. 289, no. 8, p. 1337.
8. Паршутин, В.В., Шолтоян, Н.С., Чернышева, Н.В., Колваль, А.В., и др., Влияние тиосемикарбазона пировиноградной кислоты на коррозию стали Ст.3 в воде, *ЭОМ*, 2012, т. 48, № 6, с. 80.
9. Паршутин, В.В., Шолтоян, Н.С., Сидельникова, С.П., Володина, Г.Ф., и др., Влияние тиокарбогидразида на коррозию стали Ст.3 в воде, *ЭОМ*, 2009, т. 45, № 3, с. 49.
10. Розенфельд, И.Л., *Ингибиторы коррозии*. М.: Химия, 1977. 352 с.
11. Лурье, Ю.Ю., *Аналитическая химия промышленных сточных вод*. М.: Химия, 1984. 448 с.
12. Паршутин, В.В., Шолтоян, Н.С., Коррозия сталей в модельных средах, природных и технических водах, *ЭОМ*, 1998, т. 34, № 5-6, с. 32.

Summary

The corrosion process of steel St. 3 in water with the addition of sodium pyruvate has been studied by gravimetric, electrochemical methods, and the X-ray phase analysis. It is shown that the introduction of the investigated additive into the corrosive medium significantly reduces the corrosion of steel. Depending on the test time and inhibitor concentration, the corrosion rate decreases up to 3.8–6.0 times with the degree of protection of 73.9–83.3%.

Keywords: corrosion of steel St.3, inhibitor of corrosion, sodium pyruvate, covering protective layers