

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041664**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.11.18

(51) Int. Cl. **C23F 11/00** (2006.01)
C08L 79/02 (2006.01)

(21) Номер заявки
201792172

(22) Дата подачи заявки
2016.04.04

(54) СПОСОБ ИНГИБИРОВАНИЯ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

(31) **15163196.7**

(56) EP-A2-0155846
WO-A1-2013045258
EP-A1-2194095

(32) **2015.04.10**(33) **EP**(43) **2018.05.31**(86) **PCT/EP2016/057348**(87) **WO 2016/162307 2016.10.13**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
БАСФ СЕ (DE)

(72) Изобретатель:
Одиот Карине (DE)

(74) Представитель:
Юрчак Л.С. (KZ)

(57) Изобретение относится к способу ингибирования коррозии металлической поверхности, причем указанная металлическая поверхность находится в контакте с водной средой, имеющей pH от 6,0 до 9,0, причем указанная металлическая поверхность изготовлена из углеродистой стали, в которой главным внедренным примесным компонентом является углерод в интервале 0,05-2,0 вес. %, включающему обработку указанной водной среды, находящейся в контакте с металлической поверхностью, разветвленным полиэтиленимином, имеющим средний молекулярный вес Mw в диапазоне от 25000 до 2000000 г/моль и среднюю молярную массу Mn от 500 до 25000 г/моль, причем указанный разветвленный полиэтиленимин представлен в указанной водной среде в количестве от 1 до 1000 млн долей по весу, и причем не используют ингибиторы коррозии на основе ионов металлов. Также изобретение относится к применению указанного разветвленного полиэтиленимины в качестве ингибитора коррозии в охлаждающих контурах, находящихся в контакте с водной средой, как указано выше, причем не используют ингибиторы коррозии на основе ионов металлов.

B1**041664****041664****B1**

Данное изобретение относится к способу ингибирования коррозии металлической поверхности М, при котором указанная металлическая поверхность М изготовлена в существенной мере из углеродистой стали, включающему обработку этой металлической поверхности М полиэтиленимином Р в водной среде.

Коррозия металла является почти всеобщим явлением для всех поверхностей, которые находятся в контакте с водой. Среди поверхностей, на которых ингибирование коррозии является особенно важным, находятся контуры, подобные охлаждающим или нагревательным контурам, которые находятся в постоянном контакте с водой.

Многочисленные подходы по улучшению коррозионного поведения металлических поверхностей были предложены специалистами. В связи с тем, что были описаны многие подходы по ингибированию коррозии нержавеющей стали, существует еще необходимость в эффективных способах ингибирования коррозии углеродистой стали.

Большое число ингибиторов коррозии было разработано и используется для применения в различных системах в зависимости от обрабатываемой среды типа поверхности, которая восприимчива к коррозии, типа встречающейся коррозии и от условий, при которых выдерживается среда. Эффективность и полезность ингибитора коррозии при одном ряде условий часто не оказываются такими же при другом ряде условий. При многих применениях, подобных применениям в системах обработки промышленных сточных вод, применяется комбинация более чем одного ингибитора коррозии вместе с другими добавками, такими как средства, препятствующие образованию накипи, биоциды и полимерные диспергирующие вещества.

В статье Schweinsberg и др., Corrosion Science, 37, 1995, 975-985 описаны поливинилпирролидон и полиэтиленмин в качестве ингибиторов коррозии стали в фосфорной кислоте.

В US 2010/0143632 раскрыты покровные смеси, включающие полиэтиленмин в сочетании с поли(мет)акриловой кислотой или ее солями для контроля коррозии стали.

В EP 2194095 A1 раскрыты смеси полиэтилениминов поли(метил)акрилатов, которые используют при покрытии металлических поверхностей.

Задача данного изобретения состоит в обеспечении способа ингибирования коррозии металлических поверхностей, изготовленных из углеродистой стали, который эффективен при в существенной мере нейтральном pH.

Эту задачу решают с помощью способа ингибирования коррозии металлической поверхности М, при котором указанная металлическая поверхность М изготовлена в существенной мере из углеродистой стали, включая обработку указанной воды полиэтиленимином Р в водной среде.

В контексте данного изобретения термин "ингибирование коррозии" означает уменьшение или предотвращение образования металлических соединений на металлической поверхности, в частности на стальной поверхности. Примеры коррозии стальной поверхности включают образование оксида железа или гидроксидов железа при реакции железа с кислородом в присутствии воды, также называемое "ржавление".

Способы согласно данному изобретению пригодны для защиты металлических поверхностей М, включающих углеродистую сталь. Углеродистая сталь в контексте данного изобретения может означать сталь, которая не является нержавеющей сталью. Под нержавеющей сталью следует понимать сталь, которая не легко корродирует, ржавеет или портится в воде. Нержавеющая сталь имеет содержание хрома, как минимум, 10,5 вес. %.

Предпочтительно металлические поверхности М содержат углеродистую сталь, в которой главным внедренным примесным компонентом является углерод в интервале 0,12-2,0 вес. %.

Еще более предпочтительно, когда металлическая поверхность М содержит углеродистую сталь, в которой главным внедренным примесным компонентом является углерод в интервале 0,12-2,0 вес. % и которая не должна содержать более чем 1,65 вес. % марганца, 0,6 вес. % кремния и 0,6 вес. % меди. Все проценты, приведенные в этом изобретении, являются вес. %, если по-другому не оговорено.

В одном варианте металлическая поверхность М содержит мягкую сталь, также называемую малоуглеродистой сталью или легкая сталь.

Малоуглеродистая сталь содержит примерно 0,05-0,30% углерода.

Более углеродистые стали нормально имеют содержание углерода в интервале 0,30-2%.

Средние углеродистые стали имеют содержание углерода в интервале 0,31-0,59%.

Высокоуглеродистые стали имеют содержание углерода 0,6-0,99%.

Ультравысокоуглеродистые стали имеют содержание углерода 1,0-2,0%.

Металлическая поверхность М может быть в принципе частью любого аппарата, который находится в контакте с водой.

В одном предпочтительном варианте металлическая поверхность М является частью аппарата, в котором циркулирует вода.

В одном предпочтительном варианте металлическая поверхность М является частью охлаждающего контура, нагревательного контура или других видов контуров с обменом энергии.

В одном особенно предпочтительном варианте металлическая поверхность М является частью ох-

лаждающего контура. К примерам охлаждающих контуров относятся закрытые охлаждающие системы, открытые охлаждающие контуры и открытые рециркуляционные охлаждающие системы, включая охлаждающие башни и выпаривательные конденсаторы.

Открытые охлаждающие контуры, например, представлены в открытых охлаждающих контурах башен и работают на принципе испарительного охлаждения. Их также иногда называют "однопроходными охладителями", поскольку охлаждающая вода проходит через систему для удаления тепла и затем обменивается теплом с природным окружением.

В открытых рециркуляционных охлаждающих контурах охлаждающая вода непрерывно рециркулирует между источником тепла и охлаждающей башней.

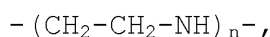
Закрытые охлаждающие контуры пропускают охлаждающий флюид (во многих случаях водную среду, грубо "охлаждающую воду") через пучок труб, на которые разбрызгивают чистую воду и которые продувают вентилятором.

Особенно предпочтительно металлическая поверхность М является частью открытого охлаждающего контура или открытой рециркуляционной охлаждающей системы.

Способы согласно данному изобретению включают обработку указанной металлической поверхности М, как минимум, одним полиэтиленимином Р в водной среде.

Полиэтиленимин Р ("ПЭИ") является полимером с повторяющимися единицами, содержащими аминогруппу и два алифатических углеродных разделителя CH_2CH_2 . Линейные полиэтиленимины содержат все вторичные амины (за исключением конечных положений), в отличие от разветвленных полиэтилениминов Р, которые содержат первичные, вторичные и третичные аминогруппы. Полиэтиленимины Р могут быть также в дендритной форме, которая является полностью разветвленной.

Состав полиэтиленимины в одном варианте может быть представлен следующей общей молекулярной формулой:



с $10 < n < 10^5$.

Пригодный полиэтиленимин Р может быть линейным, разветвленным или дендритным. Предпочтительно полиэтиленимин Р является разветвленным.

Пригодными полиэтиленимины являются, например, такие, которые можно получить от фирмы BASF под торговым названием Лупасол®.

Разветвленный полиэтиленимин Р можно получить при полимеризации азиридина путем раскрытия цикла.

В одном варианте полиэтиленимин Р получают, как раскрыто в US 2014/163199 в [0014]-[0031].

В другом варианте полиэтиленимин Р получают, как раскрыто в US 8697834 col 2, ln 53 to col 9 ln 26.

Полиэтиленимин Р нормально имеет молекулярный вес Мв от 500 до 2000000 г/моль (Мв определяют с помощью ГПХ (гельпроникающей хроматографии) при pH 4,5; растворитель ТГФ (тетрагидрофуран), Мв определяют путем сравнения с полистирольным стандартом).

В одном варианте полиэтиленимин Р имеет средний молекулярный вес Мв от 500 до 1500.

В другом варианте полиэтиленимин Р имеет средний молекулярный вес Мв от 1501 до 50000.

В еще одном варианте полиэтиленимин Р имеет средний молекулярный вес Мв от 50001 до 2000000.

Предпочтительно полиэтиленимин Р имеет средний молекулярный вес Мв от 600 до 1000, более предпочтительно от 700 до 900. Полиэтиленимин Р нормально имеет вязкость более чем 3000 (содержание воды 1% согласно Немецкому стандарту DIN 53715, К. Fischer; концентрация 99% согласно ISO 3251; вязкости здесь согласно Брукфилду (Brookfield), ISO 2555 и приведены в [мПа·с]).

В одном варианте полиэтиленимин Р имеет вязкость от 3000 до 10000, предпочтительно от 4000 до 9000 (содержание воды 1% согласно Немецкому стандарту DIN 53715, К. Fischer; концентрация 99% согласно ISO 3251).

В еще одном варианте полиэтиленимин Р имеет вязкость от 10001 до 100000 (содержание воды 1% согласно DIN 53715, К. Fischer; концентрация 99% согласно ISO 3251).

В другом варианте полиэтиленимин Р имеет вязкость выше чем 100000 или 200000 (содержание воды 1% согласно DIN 53715, К. Fischer; концентрация 99% согласно ISO 3251).

Предпочтительно полиэтиленимин Р имеет вязкость от 3000 до 7000, более предпочтительно от 4000 до 6000 (содержание воды 1% согласно DIN 53715, К. Fischer; концентрация 99% согласно ISO 3251).

В одном варианте полиэтиленимин Р имеет вязкость от 100 до 500, предпочтительно от 200 до 450 (содержание воды 1% согласно DIN 53715, К. Fischer; концентрация 99% согласно ISO 3251). В еще одном варианте полиэтиленимин Р имеет вязкость от 501 до 15000 (содержание воды 50% согласно DIN 53715, К. Fischer; концентрация 50% согласно ISO 3251).

В другом варианте полиэтиленимин Р имеет вязкость выше чем 15001 (содержание воды 50% согласно DIN 53715, К. Fischer; концентрация 50% согласно ISO 3251).

В еще другом варианте полиэтиленимин Р имеет вязкость от 15001 (содержание воды 50% согласно DIN 53715, K. Fischer; концентрация 50% согласно ISO 3251) до 800 (содержание воды 76% согласно DIN 53715, K. Fischer; концентрация 24% согласно ISO 3251).

Предпочтительно полиэтиленимин Р имеет вязкость от 200 до 450 (содержание воды 50% согласно DIN 53715, K. Fischer; концентрация 50% согласно ISO 3251).

В соответствии со способами согласно данному изобретению металлическую поверхность М обрабатывают полиэтиленимином Р в водной среде. В случае открытых, открытых рециркуляционных или закрытых охлаждающих контуров эта водная среда может быть, например, охлаждающим флюидом указанного охлаждающего контура.

"Водная среда" в контексте данного изобретения может обозначать жидкость, которая содержит как минимум 60 вес.%, предпочтительно как минимум 70 вес.%, более предпочтительно как минимум 90 вес.% и наиболее предпочтительно как минимум 99 вес.% воды.

Согласно данному изобретению обработку металлической поверхности М полиэтиленимином Р проводят в водной среде, с указанной металлической поверхностью М, находящейся в непрерывном контакте с указанной водной средой, содержащей полиэтиленимин Р. Способы согласно данному изобретению не включают применения покрытия, содержащего полиэтиленимин Р. "Покрытие" в этом контексте означает полимерное покрытие со средней толщиной как минимум 200 нм, которое содержит полимерное связующее вещество, отличное от полиэтиленимина Р, и, при необходимости, другие добавки. Примерами таких покрытий являются, например, краски или лаки. В охлаждающих контурах, подобных открытым или закрытым охлаждающим контурам, полиэтиленимин Р нормально содержится в охлаждающем флюиде.

Выражение "в непрерывном контакте" в этом контексте подразумевает, что указанная металлическая поверхность М находится не только в контакте с указанной водной средой, содержащей полиэтиленимин Р, но и один раз или в течение специфических и коротких промежутков времени находятся, например, в контакте, для нанесения покрытия из водной среды. Предпочтительно указанная металлическая поверхность М находится в контакте с указанной водной средой непрерывно в течение длительного периода времени, например, более чем день, неделя, месяц или год. Например, металлическая поверхность М является частью охлаждающей системы, указанная водная среда, включающая полиэтиленимин Р, может быть охлаждающей водой и указанная металлическая поверхность М находится в непрерывном контакте с указанной водной средой, когда указанная охлаждающая система находится в работе.

В открытых охлаждающих контурах подходящими охлаждающими флюидами нормально являются водные среды, которые содержат, как минимум, 95 вес.%, предпочтительно, как минимум, 99 вес.% воды.

В закрытых охлаждающих контурах подходящими охлаждающими флюидами нормально являются водные среды, которые содержат, как минимум, 60 вес.%, предпочтительно, как минимум, 70 вес.% воды. В одном варианте подходящие охлаждающие флюиды в закрытых охлаждающих контурах содержат, как минимум, 95 вес.% или, как минимум, 99 вес.% воды. Охлаждающие флюиды в закрытых охлаждающих контурах могут содержать от 0,1 до 40, предпочтительно от 5 до 30 вес.% агентов, понижающих температуру замерзания жидкости, подобных этиленгликолю.

Нормально концентрация полиэтиленимина Р в указанной водной среде составляет от 1 до 1000 млн долей по весу.

В открытых и открытых рециркуляционных охлаждающих контурах концентрация полиэтиленимина Р составляет предпочтительно от 2 до 100 млн долей, более предпочтительно от 3 до 50 млн долей и особенно предпочтительно от 5 до 20 млн долей по весу.

В закрытых системах концентрация полиэтиленимина Р составляет в одном варианте предпочтительно от 1 до 100 млн долей по весу, более предпочтительно от 3 до 50 млн долей и особенно предпочтительно от 5 до 20 млн долей по весу.

В другом варианте концентрация полиэтиленимина Р в закрытых системах составляет от 101 до 1000 млн долей, более предпочтительно от 200 до 500 млн долей по весу.

В открытых охлаждающих контурах и открытых рециркуляционных охлаждающих контурах охлаждение достигается путем испарения воды и испаряющуюся воду постоянно возмещают свежей водой ("пополняющей водой"). Указанная пополняющая вода может быть, например, речной водой, озерной водой, водопроводной водой, солоноватой водой или деионизованной или дистиллированной водой. В одном варианте такую пополняющую воду подвергают предварительной обработке перед тем, как ее вводят в охлаждающий контур.

Предпочтительно такая пополняющая вода содержит полиэтиленимин Р в количестве, необходимом для поддержания концентрации полиэтиленимина Р в водной среде (охлаждающем флюиде) на в существенной мере постоянном уровне. Предпочтительно концентрация полиэтиленимина Р в охлаждающем флюиде отличается не более чем на 25 вес.% выше средней концентрации.

В закрытых охлаждающих контурах охлаждающий флюид расходуется только немного, и его освежают или заменяют спорадически. Если охлаждающий флюид в таком охлаждающем контуре освежают или заменяют, то вновь вводимый охлаждающий флюид нормально содержит полиэтиленимин Р в коли-

честве, необходимом для поддержания концентрации полиэтиленimina Р в водной среде в охлаждающем флюиде на в существенной мере постоянном уровне. Предпочтительно концентрация полиэтиленimina Р в охлаждающем флюиде отличается не более чем на 25 вес.% выше средней концентрации.

Предпочтительно обработку металлической поверхности М полиэтиленiminом Р проводят при значении pH от 6,0 до 9,0, более предпочтительно от 6,5 до 8,5.

Способ согласно данному изобретению в принципе можно проводить, используя водную среду любой жёсткости.

В одном варианте полная жёсткость водной среды по CaCO_3 составляет от 1 до 100 мг/л. В другом варианте полная жёсткость водной среды по CaCO_3 составляет от 101 до 1000 мг/л. В ещё другом варианте полная жёсткость водной среды по CaCO_3 составляет более чем 1000 мг/л, полная сумма жёсткости, являющаяся суммой кальция и магния, выражается как мг/л карбоната кальция (CaCO_3).

Неожиданным результатом данного изобретения является то, что полиэтиленimin оказался эффективным ингибитором коррозии для поверхностей углеродистой стали при значениях pH от 6,0 до 9,0.

В одном варианте полиэтиленimin Р применяют к металлической поверхности М в сочетании с другими ингибиторами коррозии.

Другими ингибиторами коррозии могут быть, например, органические фосфонаты, такие как 1-гидроксипропан-1,1-дифосфоновая кислота, амино-трис(метилфосфоновая кислота), этилендиамин-тетра(метилфосфоновая кислота), тетраметилэтилендиамин-тетра(метилфосфоновая кислота), гексаметилендиамин-тетра(метилфосфоновая кислота), диэтилентриамин-пента(метилфосфоновая кислота), фосфобутан-трикарбоксильная кислота, N-(фосфометил)иминодиуксусная кислота, 2-карбоксиэтилфосфоновая кислота, 2-гидроксифосфокарбоксильная кислота, амино-трис(метилфосфоновая кислота), N,N-бис(фосфометил)глицин или их соли, или гидроксифосфоновая кислота.

Другими ингибиторами коррозии могут далее быть хроматы, молибдаты, силикаты, нитриты, нитраты, фосфаты, полифосфаты, пирофосфаты, ортофосфаты или цинковые соли, особенно фосфаты цинка.

В одном варианте поверхность углеродистой стали обрабатывают полиэтиленiminом при значении pH от 6 до 9 в отсутствие поли(мет)акрилатов, таких как любая поли(мет)акриловая кислота или ее соли.

Водная среда, включающая полиэтиленimin Р, может дополнительно включать другие добавки, такие как другие ингибиторы коррозии, средства, препятствующие образованию накипи, хелатные агенты, агенты, понижающие температуру замерзания, детергенты, диспергирующие вещества, биодиспергирующие вещества, биоциды, пеногасители и противопенные агенты.

Другой аспект данного изобретения относится к применению полиэтиленimina Р в качестве ингибитора коррозии для металлических поверхностей М.

Способы согласно данному изобретению являются очень эффективными и действенными в отношении ингибирования коррозии на металлических поверхностях М.

Способы согласно данному изобретению также являются очень экономичными и щадящими для окружающей среды. Способы согласно данному изобретению не используют ингибиторы коррозии ионов металлов, подобные цинку Zn^{2+} , молибдатам и хроматам, которые ограничены локальными и общими регулированиями.

Способы согласно данному изобретению также не вызывают и не вносят вклад в образование накипи.

Примеры

Эффективность способов ингибирования коррозии была классифицирована согласно инструкции Bennett P. Boffardi, Ph.D., FNACE. "Standards for Corrosion Rates", AWT Analyst, Spring 2000 следующим образом.

Классификация скорости коррозии открытых рециркуляционных охлаждающих водных систем (скорость коррозии, выраженная в миллионных долях в год (мд/г)) для углеродистой стали:

незначительная или превосходная: меньше или равна 1,
слабая или очень хорошая: от 1 до 3,
хорошая: от 3 до 5,
умеренная до посредственной: 5 до 8,
плохая: от 8 до 10,
очень плохая до тяжелой: >10.

Классификация скорости коррозии закрытых рециркуляционных охлаждающих водных систем (скорость коррозии, мд/г) для углеродистой стали:

превосходная: меньше или равна 0,2,
хорошая: 0,2 до 0,5,
умеренная: от 0,5 до 0,8,
плохая: от 0,8 до 1,
очень плохая до тяжелой: больше чем или равна 1.

Пример 1. Примеры применения в открытых рециркуляционных системах.

Способы, используемые для проведения проверки (скрининга) ингибиторов коррозии малоуглеродистой стали, представляют собой электрохимические измерения с использованием линейного поляриза-

ционного сопротивления (ЛПС) и Тафелевых наклонов. Gamry потенциостат и Gamry программное обеспечение по коррозии используют при проведении электрохимических измерений и, в частности,

потенциостат "Gamry Reference 600 potentiostat",

мультиплексер "Gamry ECM8 Multiplexer",

3-электродная сборка:

ячейка по оценке ALS пластинки,

объем электролита: 1 мл,

РЭ (раб. электрод): УС (углеродистая сталь);

ПЭ (противоэлектрод): Pt проволока;

ЭС (электрод для сравнения): насыщ. Ag/AgCl,

активная площадь: 0,5 см².

В качестве основы была выбрана малоуглеродистая тестовая панель ОС Chemetall Gardobond с содержанием хрома ниже 0,1 вес.%, для того чтобы представить качество углеродистой стали, установленной в охлаждающей системе.

Она доступна в виде холодно прокатанной малоуглеродистой стали (МУС), которую затем обезжиривают изопропанолом и чистят ацетоном.

Был использован следующий тестовый протокол.

Использование воды качества примешанной умягченной и подкисленной, характерной для открытых рециркуляционных охлаждающих систем.

Методология теста (T = 22±1°C):

Стабилизация потенциала открытого контура в течении 1 ч.

Измерение ЛПС.

Измерение катодной потенциодинамики (Тафелевый наклон).

Замена образца.

Стабилизация потенциала открытого контура в течении 1 ч.

Измерение ЛПС (при необходимости).

Измерение анодной потенциодинамики (Тафелевый наклон).

Анализ данных.

Соответствующий стандарт для расчета Тафелевых наклонов приведен в немецких стандартах DIN ISO 17475:2008.

Затем получают скорость коррозии, комбинируя уравнение Бутлера-Волмера (Тафел) и уравнение Штерна-Геари (Stern-Geary) (ЛПС).

Расчет скорости коррозии (CR):

β_a от измерения анодного Тафелевого наклона,

β_c от измерения катодного Тафелевого наклона,

β_c и β_a , определенные по соответствию уравнению Тафеля,

R_p (соотв. $I_{корр}$) и $U_{корр}$ из измерения ЛПС

$$CR \text{ [мм/год]} = \frac{\beta_a \beta_c K EW}{2,3 (\beta_a + \beta_c) \rho A R_p}$$

β_a : анодный Тафелевый наклон,

β_c : катодный Тафелевый наклон,

K: 3272 для мм в год (мм/г),

EW: эквивалентный вес Fe → 27,92 г/экв.,

ρ : плотность Fe → 7,87 г/см³,

A: площадь образца → 0,5 см²,

R_p : поляризационное сопротивление.

Таблица 1

Качество воды, характерное для открытых рециркуляционных охлаждающих систем. Общая жесткость (ОЖ) представляет собой сумму кальциевой жесткости и магниевой жесткости. Общая щелочность или метилоранжевая щелочность (М-Щел) включает концентрацию бикарбонатов, карбонатов и гидроксидов.

Качество	Единицы	Примешан умягчитель	Подкислено
Общая жесткость (ОЖ)	мг/л CaCO_3	80	410
ОЖСа	мг/л CaCO_3	80	410
М-Щел	мг/л CaCO_3	1020	60
Хлорид	мг/л	77	124
Сульфат	мг/л	75	750
рН	-	8,3	7,2
Проводимость σ	мКС/см	2030	1960

В табл. 2 показана скорость коррозии (в мкм/год) в воде модельной открытой рециркуляционной охлаждающей системы.

Результаты в табл. 2 показывают, что соединения данного изобретения являются такими же эффективными, как цинковые соли в подкисленной воде, однако значительно более эффективными, чем цинковые соли в воде с примешанным умягчителем.

Таблица 2

Скорость коррозии (в мкм/год) в модельной открытой рециркуляционной охлаждающей системе, использующей различные ингибиторы коррозии. Вязкость ПЭИ с Мв 800 составляла 5000 мПа·с (содержание воды 1% согласно DIN 53715, К. Fischer; концентрация 99% согласно ISO 3251). Вязкость ПЭИ с Мв 750000 составляла 25000 мПа·с (содержание воды 50% согласно DIN 53715, К. Fischer; концентрация 50% согласно ISO 3251). Вязкость ПЭИ с Мв 2000000 составляла 700 мПа·с (содержание воды 76% согласно DIN 53715, К. Fischer; концентрация 24% согласно ISO 3251)

	В подкисленной воде	В воде с примешанным умягчителем
Без ингибитора	109,1	291,0
Сульфат цинка (2 мг/л)	43,0	61,1
Сульфат цинка (10 мг/л)	44,2	61,2
ПЭИ Мв 800 (дозировано при 10 мг/л)	48,3	43,0
ПЭИ Мв 750000 (дозировано при 10 мг/л)	83,1	17,7
ПЭИ Мв 2000000 (дозировано при 10 мг/л)	50,5	41,1

Пример 2.

Оборудование, использованное для примера 2:

потенциостат "Gamry Reference 600 potentiostat",

мультиплексер "Gamry ECM8 Multiplexer",

3-электродная сборка,

рабочий электрод: С1010 купон,

противозлектрод: графитовый стержень,

электрод для сравнения: насыщенный каломелевый электрод (НКЭ),

площадь поверхности купона: 4,75 см².

Тестовый протокол:

16 ч экспозиции.

Измерения непрерывного линейного поляризационного сопротивления (ЛПС).

Измерения катодного и анодного Тафелевого наклона.

Расчет скорости коррозии:

β_a из измерений анодного Тафелевого наклона,

β_c из измерений катодного Тафелевого наклона,

R_p из измерений ЛПС.

Таблица 3

Качество воды для примера 2	
Качество воды при 50°C	
Ca в виде CaCO ₃ (млн. долей)	300
Mg в виде CaCO ₃ (млн. долей)	150
Общая жесткость в виде CaCO ₃ (млн. долей)	450
Щелочность в виде CaCO ₃ (млн. долей)	200
Хлорид (млн. долей)	212
Сульфат (млн. долей)	142
pH	8,3
Индекс насыщения Лангелиера (Langelier) (50°C)	1,3
Индекс Ризнара (Ryznar) (50°C)	5,7
Добавление ФБТК (млн. долей)	7,3

Таблица 4

Результирующие скорости коррозии с ПЭИ при различных дозировках				
Без ингибитора	859 мкм/г (33,8 мд/г)			
4 млн. долей в виде Zn	775 мкм/г (30,5 мд/г)			
Использовано полиэтиленимина	10 млн. долей	50 млн. долей	100 млн. долей	200 млн. долей
Молекулярный вес 800	411 мкм/г (16,2 мд/г)	135 мкм/г (5,31 мд/г)	56 мкм/г (2,2 мд/г)	129 мкм/г (5,08 мд/г)
Молекулярный вес 2000	159 мкм/г (6,27 мд/г)	167 мкм/г (6,56 мд/г)	215 мкм/г (8,5 мд/г)	594 мкм/г (23,4 мд/г)
Молекулярный вес 25000	458 мкм/г (18,02 мд/г)	912 мкм/г (35,89 мд/г)	967 мкм/г (38,07 мд/г)	902 мкм/г (35,51 мд/г)
Молекулярный вес 2000000	385 мкм/г (15,15 мд/г)	158 мкм/г (6,21 мд/г)	146 мкм/г (5,74 мд/г)	153 мкм/г (6,02 мд/г)

1 мд/г = 25,4 мкм/год.

Результаты в табл. 4 показывают, что синергия ФБТК (2-фосфонобутан-1,2,4-трикабоксильная кислота) и ПЭИ является значительно более эффективной, чем синергия ФБТК и солей цинка.

Пример 3.

Примеры по применению в закрытых системах.

Обеспечение теста:

стеклянная Gamgy ячейка,

измерительный прибор Корратера (Corrater),

2-пробный электрод Корратера,

купон с площадью поверхности: 4,75 см².

Протокол теста:

5 дней погружения.

Непрерывные измерения линейного поляризационного сопротивления (ЛПС).

$\beta_a = 200$ мВ/дек.

$\beta_c = 100$ мВ/дек.

Измерение ЛПС в течении 0,5 ч.

Катодное сканирование до -0,2 В по отношению к потенциалу в открытом контуре.

Подождать 1 ч, анодное сканирование до 0,2 В по отношению к ОС потенциалу в открытом контуре.

Таблица 5

Качество воды для примера 3	
Качество воды при 70°C	
Са как CaCO ₃ (млн. долей)	20
Mg как CaCO ₃ (млн. долей)	10
Полная жесткость как CaCO ₃ (млн. долей)	30
М-щелочность как CaCO ₃ (млн. долей)	200
Хлорид (млн. долей)	56
Сульфат (млн. долей)	35
pH	9,0
Индекс насыщения Лангелиера (Langelier) (70°C)	1,4
Индекс Ризнара (Ryznar) (70°C)	6,2

Таблица 6

Синергистическая обработка молибдатом для закрытых систем								
Обработ-ка*	NaOH (%)	BASF Антипрекс® AD 1020XP (%)	Бензотриазол (%)		Молибдаты (%)	ПЭИ (Мв800)	Скорость коррозии мд/г	Скорость коррозии мкм/г
A	10,0	1,9	1,7		5,0		1,72	44
B	10,1	1,9	1,7		5,0	6,7	0,13	3

Таблица 7

Синергистическая обработка ФБТК для закрытых систем							
Обработ-ка*	KOH (%)	BASF Антипрекс® AD 1020XP	Бензотриазол (%)	ФБТК (%)	ПЭИ (Мв800) (%)	Скорость коррозии мд/г	Скорость коррозии мкм/г
C	9,0	2,5	0,5	4,1		0,23	6
D	9,0	2,5	0,5	4,0	5,1	0,20	5

* Обработку применяют при 1 г/л.

Результаты, показанные в табл. 6 и 7, демонстрируют, что добавление полиэтиленimina к смеси на основе молибдата значительно улучшает защиту от коррозии углеродистой стали.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ ингибирования коррозии металлической поверхности, причем указанная металлическая поверхность находится в контакте с водной средой, имеющей pH от 6,0 до 9,0, причем указанная металлическая поверхность изготовлена из углеродистой стали, в которой главным внедренным примесным компонентом является углерод в интервале 0,05-2,0 вес.%, включающий обработку указанной водной среды, находящейся в контакте с металлической поверхностью, разветвленным полиэтилениминном, имеющим средний молекулярный вес Mw в диапазоне от 25000 до 2000000 г/моль и среднюю молярную массу Mn от 500 до 25000 г/моль, причем указанный разветвленный полиэтиленимин представлен в указанной водной среде в количестве от 1 до 1000 млн долей по весу, и причем не используют ингибиторы коррозии на основе ионов металлов.

2. Способ по п.1, при котором указанная металлическая поверхность является частью охлаждающего или нагревательного контура.

3. Способ по п.1 или 2, при котором указанная металлическая поверхность является частью открытого, открытого рециркуляционного или закрытого охлаждающего контура.

4. Способ по любому из пп.1-3, при котором указанный полиэтиленимин имеет вязкость по Брукфилду от 100 до 15000 мПа·с в 50 вес.% растворе в воде.

5. Способ по любому из пп.1-4, при котором указанную водную среду обрабатывают полиэтилениминном в отсутствие поли(мет)акриловой кислоты или ее солей.

6. Способ по любому из пп.1-5, при котором указанный полиэтиленимин содержит первичные, вторичные и третичные аминогруппы.

7. Способ по любому из пп.1-6, при котором указанный полиэтиленимин является получаемым из азиридина путем полимеризации с раскрытием кольца.

8. Способ по любому из пп.1-7, при котором указанная углеродистая сталь содержит не более чем 1,65 вес.% марганца, 0,6 вес.% кремния и 0,6 вес.% меди.

9. Применение разветвленного полиэтиленimina, имеющего средний молекулярный вес Mw в диапазоне от 25000 до 2000000 г/моль и среднюю молярную массу Mn от 500 до 25000 г/моль, добавляемого

в водную среду в количестве от 1 до 1000 млн долей по весу в качестве ингибитора коррозии в охлаждающих контурах, находящихся в контакте с водной средой, имеющей рН от 6,0 до 9,0, и которые изготовлены из углеродистой стали, в которой главным внедренным примесным компонентом является углерод в интервале 0,05-2,0 вес.%, причем не используют ингибиторы коррозии на основе ионов металлов.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
