

УДК 620.197.3

## Ингибиторная защита низкоуглеродистой стали в сернокислых средах, содержащих соли железа (III)<sup>1</sup>

А.В. Панова, Т.Э. Андреева и Я.Г. Авдеев\*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Ленинский просп.31, корп. 4, Москва, 119071 Россия*

*\*E-mail: [avdeevavdeev@mail.ru](mailto:avdeevavdeev@mail.ru)*

### Аннотация

Изучено влияние солей Fe(III) на защиту низкоуглеродистой стали в растворах серной и фосфорной кислот (20 и 60°C) ингибиторами коррозии (ВНПП-2, ИНВОЛ-2 м. А, катапин А, катапин БПВ, ПКУ-Э, Солинг м. 3, Солинг м. Л и NORUST CM 150 С). Все исследованные индивидуальные ингибиторы коррозии не могут обеспечить эффективной защиты стали в 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 2 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в случае накопления в них существенных количеств солей Fe(III). В 2 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, содержащей фосфат Fe(III), эффективную защиту стали можно получить, используя в качестве ингибитора коррозии композицию 2 г·л<sup>-1</sup> ВНПП-2+0,5 мМ KNCS+200 мМ уротропина. Эта же композиция защищает сталь в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+1 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (20 и 60°C) при накоплении в ней до 0,10 М катионов Fe(III). Растворы смеси H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ингибированные композицией 2 г·л<sup>-1</sup> ВНПП-2+0,5 мМ KNCS+200 мМ уротропина, могут стать альтернативой ингибированным растворам индивидуальной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в случае потенциального накопления в них сульфата Fe(III).

**Ключевые слова:** кислотная коррозия, ингибиторы коррозии, низкоуглеродистая сталь, серная кислота, фосфорная кислота, сульфат железа (III), фосфат железа (III).

Поступила в редакцию 03.07.2024 г. После доработки 03.07.2024 г.; Принята к публикации 03.07.2024 г.

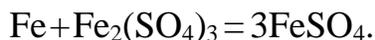
doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-3-131-142](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-3-131-142)

<sup>1</sup> Исследование выполнено в рамках НИОКТР (2022–2024 гг.): «Химическое сопротивление материалов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления» (регистрационный номер в ЕГИСУ 122011300078-1, инвентарный номер FFZS-2022-0013).

## 1. Введение

Серная кислота и ее растворы являются распространенными технологическими жидкостями, применяемыми на современных предприятиях [1–6]. Таких среды часто являются агрессивными в отношении контактирующих с ними металлов, вызывая их серьезные коррозионные разрушения. Технологические процессы очистки стальных изделий от окалины, ржавчины и других минеральных отложений с использованием растворов  $H_2SO_4$  проводятся с применением ингибиторов коррозии (ИК), минимизирующих потери металла за счет его реакции с кислотой. Существующий ассортимент ИК сталей в кислых средах, включая растворы  $H_2SO_4$ , рассмотрен в работах [7–15].

В ходе кислотной очистки поверхностей стальных изделий от минеральных загрязнений, содержащих соединения Fe(III), происходит накопление в травильном растворе солей Fe(III). Присутствие сульфата Fe(III) в растворе  $H_2SO_4$  существенно меняет ее свойства. Появляется дополнительный окислитель – катион Fe(III), повышающий агрессивность коррозионной среды в отношении металла за счет протекания реакции соли Fe(III) с железом:



Кроме этого, отмечается, что часто присутствие солей Fe(III) в растворах кислот делает неэффективной в них ингибиторную защиту сталей. Такой эффект в первую очередь обусловлен слабым торможением ингибиторами катодного восстановления катионов Fe(III), протекающего на стали в растворе  $H_2SO_4$  с диффузионным контролем [16].

С практической точки зрения важно понимать, как накопление в ходе различных технологических операций сульфата Fe(III) в растворах  $H_2SO_4$  повлияет на защиту в них сталей промышленно выпускаемыми ИК. В случае низкой эффективности таких замедлителей коррозии в обсуждаемых средах следует рассмотреть возможность поиска путей повышения их защитного действия.

Перспективным направлением повышения эффективности промышленных ИК в растворах  $H_2SO_4$ , содержащих соли Fe(III), является переход от индивидуальной кислоты к ее смеси с  $H_3PO_4$ . Кроме этого, для защиты стали в растворе смесей кислот, следует применять не индивидуальный ИК, а его композицию с уротропином и KNCS. В таких кислотных средах катионы Fe(III) связаны в комплексные соединения с фосфат анионами и молекулами уротропина, что понижает их окислительные свойства и подвижность [17, 18]. В конечном счете, такой эффект позволяет некоторым ИК сохранять эффективную защиту сталей даже в случае накопления в коррозионной среде солей Fe(III). Например, в растворе травления, содержащем  $1\text{ M } H_2SO_4 + 1\text{ M } H_3PO_4$  ( $t \leq 80^\circ C$ ) с добавкой  $5\text{ mM ИФХАН-92} + 0,5\text{ mM KCNS} + 200\text{ mM}$  уротропина, скорость коррозии стали не превышает  $3\text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ , при  $C_{Fe(III)} \leq 0,1\text{ M}$  [19]. Присутствие в травильном растворе  $H_3PO_4$  также должно способствовать быстрому

удалению с металлов минеральных загрязнений, поскольку в ее присутствии высокая скорость растворения оксидов Fe [20]. Следует отметить [19], что создание ингибированных травильных растворов, устойчивых к накоплению солей Fe(III) возможно с применением индивидуальной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Такой путь не оправдан экономически, поскольку  $\text{H}_2\text{SO}_4$  дешевле  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Применение смесей кислот будет удешевлять травильный раствор.

Представляется целесообразным изучить влияние солей Fe(III) на защиту низкоуглеродистой стали в 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  некоторыми производимыми в настоящее время (Солинг м. З, Солинг м. Л, ВПП-2, ИНВОЛ 2 м. А, NORUST CM 150 С, ПКУ-Э) и выпускавшимися в СССР (катапин А и катапин БПВ) ингибиторами коррозии. В случае неудовлетворительного результата, следует исследовать возможность эффективного применения рассматриваемых ИК для защиты стали в растворах  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , содержащих  $\text{FePO}_4$ . При положительном результате в растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , соответствующие ИК будут изучены в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ .

## 2. Методика эксперимента

Скорость коррозии стали 08ПС (состав, в % по массе: С – 0,08; Mn – 0,5; Si – 0,11; P – 0,035; S – 0,04; Cr – 0,1; Ni – 0,25; Cu – 0,25; As – 0,08) в 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , а также смеси 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$  М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при  $t = 20$  и  $60^\circ\text{C}$  определяли по потере массы образцов ( $\geq 3$ -х на точку) размером 50 мм × 20 мм × 0,5 мм из расчета 50 мл раствора кислоты на образец. Продолжительность опытов – 2 ч. Перед опытом образцы зачищали на абразивном круге (ISO 9001, зернистость 60) и обезжиривали ацетоном. Все исследуемые органические ИК в изучаемые среды вводили в виде этанольного раствора, при этом концентрация этанола в них составляла 0,24 моль/л.

Эффективность ИК оценивали по величинам коэффициента торможения  $\gamma = k_0/k_{\text{ин}}$ , где  $k_0$  и  $k_{\text{ин}}$  – скорость коррозии в фоновом растворе и в растворе с изучаемой добавкой. При расчетах  $\gamma$  за фоновый принимался раствор кислоты, содержащий в качестве добавок только катионы Fe(III) соответствующей концентрации.

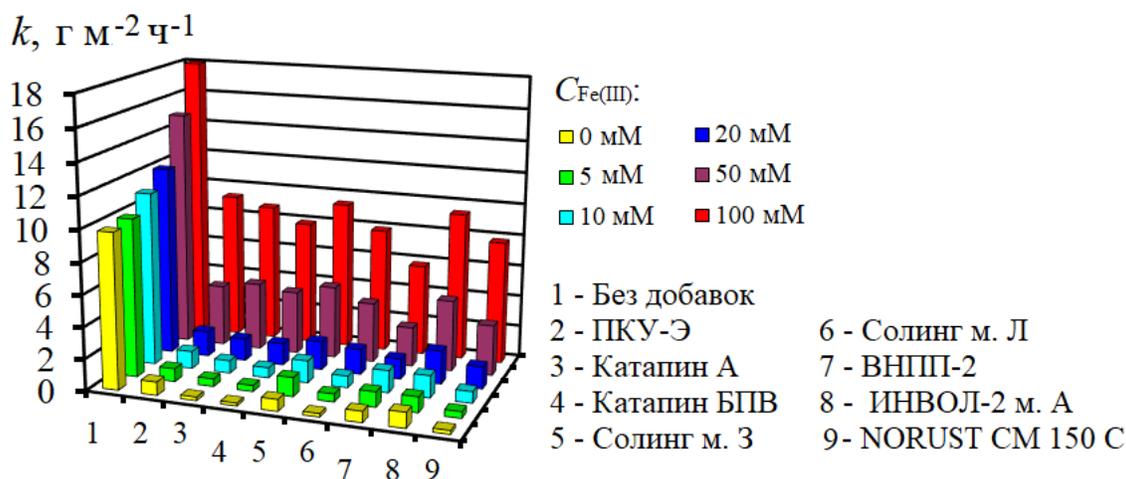
Для приготовления растворов использовали кислоты марки «х.ч.» ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) и дистиллированную воду. Растворы кислот, содержащие соли Fe(III), получали реакцией  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , осажденного NaOH (х.ч.) из раствора  $\text{FeCl}_3$ , с избытком соответствующей кислоты. Для приготовления раствора хлорида Fe(III) использовали  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.).

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

### 3.1. Серная кислота

В фоновой 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $20^\circ\text{C}$ ) коррозия стали 08ПС происходит со скоростью  $k_0 = 9,8 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$  (Рисунок 1). Присутствие в ней 0,05 М  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  ускоряет коррозию в 1,8 раза, обеспечивая увеличение  $k_0$  стали, составляющее  $8,2 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$  (Рисунок 1).

Прирост коррозионных потерь за счет присутствия соли Fe(III) в общем коррозионном процессе составляет 46%.

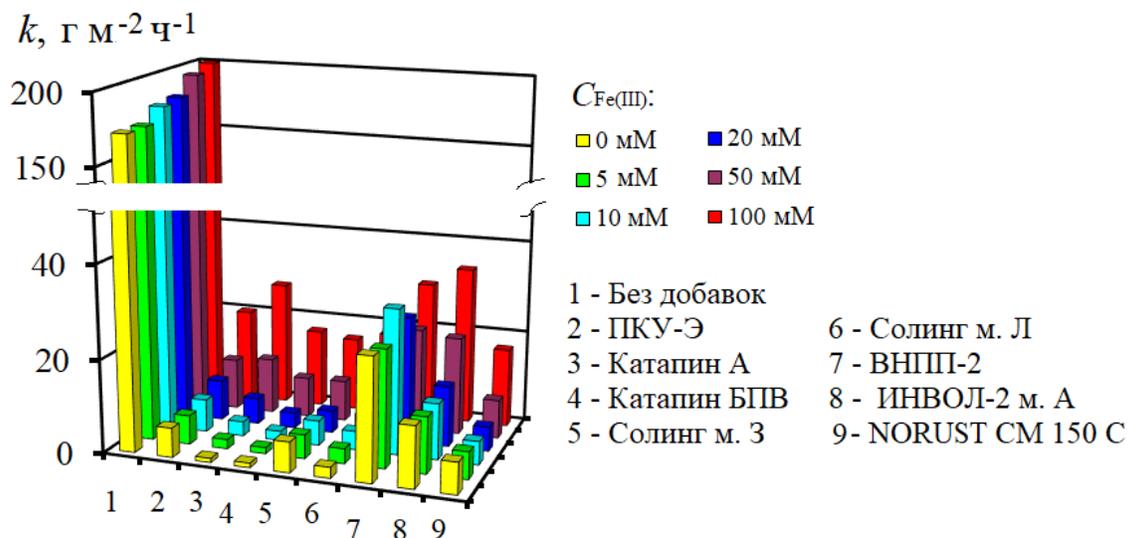


**Рисунок 1.** Скорости коррозии стали 08Пс в 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20°C), содержащей  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , в присутствии  $2 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  ингибитора.

В холодной 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , не содержащей  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , все исследуемые ИК успешно замедляют коррозию стали, снижая ее в 10–54 раза. Присутствие в растворе соли Fe(III) существенно уменьшает защитное действие всех ИК. Приращение коррозионных потерь за счет присутствия  $0,05 \text{ М} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  в 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с добавкой ИК ПКУ-Э составляет 91%, катапина А – 98%, катапина БПВ – 98%, Солинга м. 3 – 92%, Солинга м. Л – 97%, ВНПП-2 – 88%, ИНВОЛ-2 м. А – 90%, NORUST CM 150 C – 97%. При этом самый низкоэффективный ИК – ИНВОЛ-2 м. А – замедляет коррозию стали лишь в 1,9 раза, а самый эффективный – ВНПП-2 – в 3,1 раза.

Повышение температуры 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до 60°C увеличивает  $k$  стали в ней до  $172 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$  (Рисунок 2). Здесь добавка  $0,05 \text{ М} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  обеспечивает прирост коррозионных потерь в  $32 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ , что составляет 16% от общих потерь металла. Исследуемые ИК по-разному тормозят коррозию стали в 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (60°C). С добавкой ПКУ-Э, Солинг м. 3, ВНПП-2, ИНВОЛ-2 м. А, NORUST CM 150 C величина  $k > 5 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ , а в случае катапина А, катапина БПВ, Солинга м. Л замедление коррозии стали выше, а  $k < 5 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ . Присутствие в растворе соли Fe(III) ослабляет эффект всех ИК. Приращение коррозионных потерь за счет присутствия  $0,05 \text{ М} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  в 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (60°C) с добавкой ингибитора ПКУ-Э составляет 69%, катапина А – 97%, катапина БПВ – 94%, Солинг м. 3 – 59%, Солинг м. Л – 87%, ВНПП-2 – 13%, ИНВОЛ-2 м. А – 62%, NORUST CM 150 C – 61%, что ниже, чем при 20°C. В целом коррозионные потери стали в 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ М} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  с добавкой ИК велики. Для самого низкоэффективного ИНВОЛ-2 м. А они составляют  $34 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ . Наиболее существенно тормозит коррозию Солинг м. 3, но и в его присутствии  $k = 13 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ . При этом, для ПКУ-Э, катапина БПВ, Солинга м. 3, Солинга м. Л и

NORUST CM 150 С значение  $\gamma > 10$ , что лишь формально указывает на хорошее торможение коррозии стали в кислоте в их присутствии.

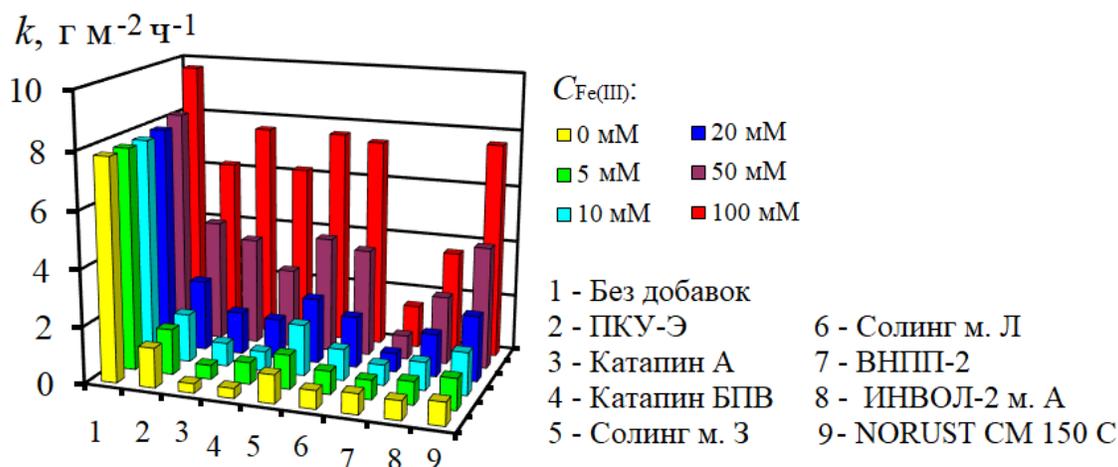


**Рисунок 2.** Скорости коррозии стали 08ПС в 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (60°C), содержащей  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , в присутствии  $2 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  ингибитора.

В растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащих исследуемые ингибиторы, добавка  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  ускоряет коррозию. Несмотря на то, что некоторые из них имеют высокие величины  $\gamma > 10$ , наблюдающиеся потери металла остаются высокими. Поскольку исследуемые ИК не обеспечивают удовлетворительной защиты стали 08ПС в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащих  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , была рассмотрена возможность их применения в растворах  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , содержащих  $\text{FePO}_4$ .

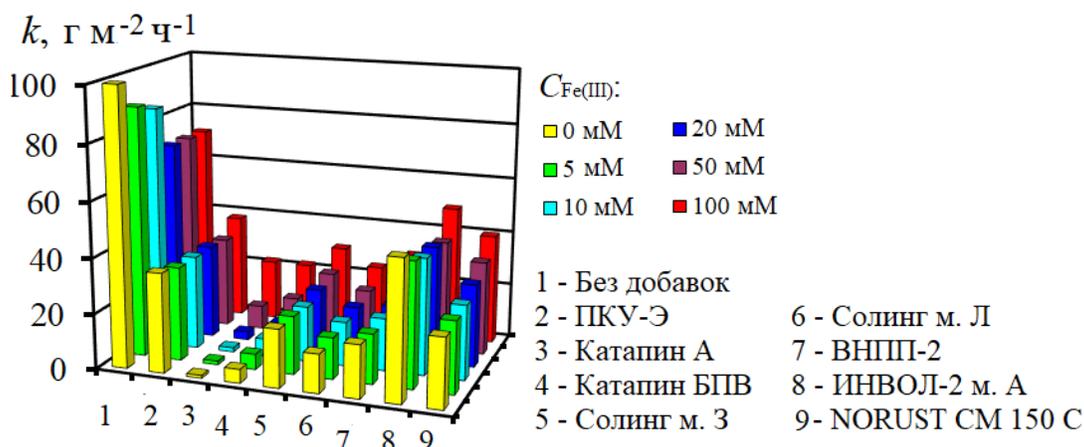
### 3.2. Фосфорная кислота

В сравнении с раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , значение  $k$  стали в 2 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (20°C) несколько ниже –  $7,8 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$  (Рисунок 3). В присутствии 0,10 М  $\text{FePO}_4$  значение  $k_0 = 9,7 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ , а прирост коррозионных потерь за счет присутствия соли Fe(III) составляет только 20%. В фоновой 2 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  слабую защиту стали ( $\gamma < 10$ ) обеспечивают ПКУ-Э, Солинг м. 3, NORUST CM 150 С, более эффективны в защите металла катапин А, катапин БПВ, Солинг м. Л, ВНПП-2, ИНВОЛ-2 м. А. Наличие в растворах соли Fe(III) уменьшает защитное действие всех ИК. Приращение коррозионных потерь за счет присутствия 0,10 М  $\text{FePO}_4$  в 2 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с добавкой ингибитора ПКУ-Э составляет 77%, катапина А – 96%, катапина БПВ – 94%, Солинга м. 3 – 87%, Солинга м. Л – 91%, ВНПП-2 – 52%, ИНВОЛ-2 м. А – 81%, NORUST CM 150 С – 89%.



**Рисунок 3.** Скорости коррозии стали 08ПС в 2 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (20°C), содержащей  $\text{FePO}_4$ , в присутствии 2  $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$  ингибитора.

В фоновой 2 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (60°C), как и следовало ожидать,  $k_0$  стали выше и составляет 105  $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$  (Рисунок 4). Присутствие в этой среде  $\text{FePO}_4$  замедляет коррозию стали. При  $C_{\text{FePO}_4} = 0,10$  М значение  $k_0 = 71$   $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ . В фоновой 2 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  слабо защищают сталь ( $\gamma < 10$ ) ПКУ-Э, Солинг м. 3, Солинг м. Л, ВНПП-2, ИНВОЛ-2 м. А, NORUST CM 150 C, а катапин А, катапин БПВ, напротив, более эффективны. Два последних ИК теряют защитное действие, если в кислоте присутствует  $\text{FePO}_4$ . Приращение коррозионных потерь за счет присутствия 0,10 М  $\text{FePO}_4$  в 2 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с добавкой ингибитора катапина А – 95%, катапина БПВ – 77%. При этом значение  $k$  стали в присутствии катапина А и катапина БПВ составляет 22  $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ , что является самым низким значением.

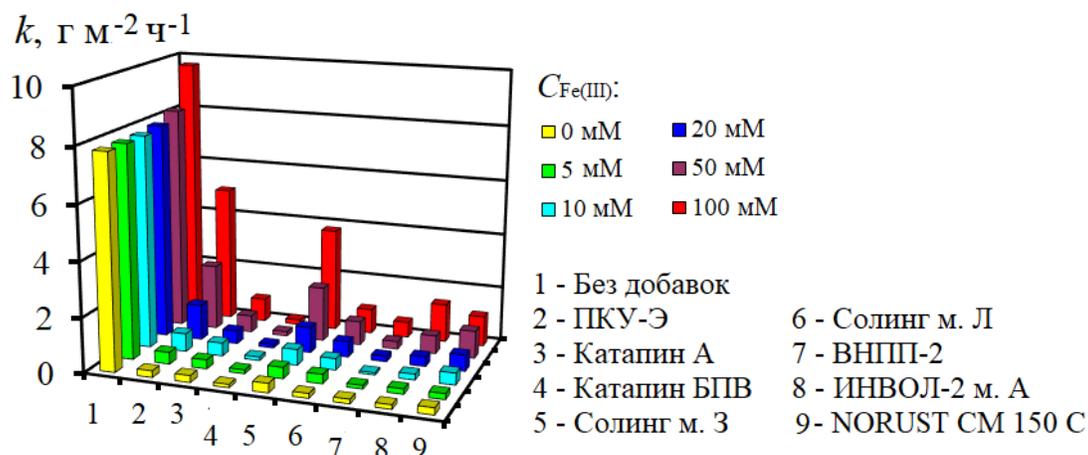


**Рисунок 4.** Скорости коррозии стали 08ПС в 2 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (60°C), содержащей  $\text{FePO}_4$ , в присутствии 2  $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$  ингибитора.

Поскольку индивидуальные ИК не обеспечивают удовлетворительной защиты стали 08 ПС в 2 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , содержащей  $\text{FePO}_4$ , нами исследованы их трехкомпонентные композиции, дополнительно содержащие 0,5 мМ  $\text{KNCS} + 200$  мМ

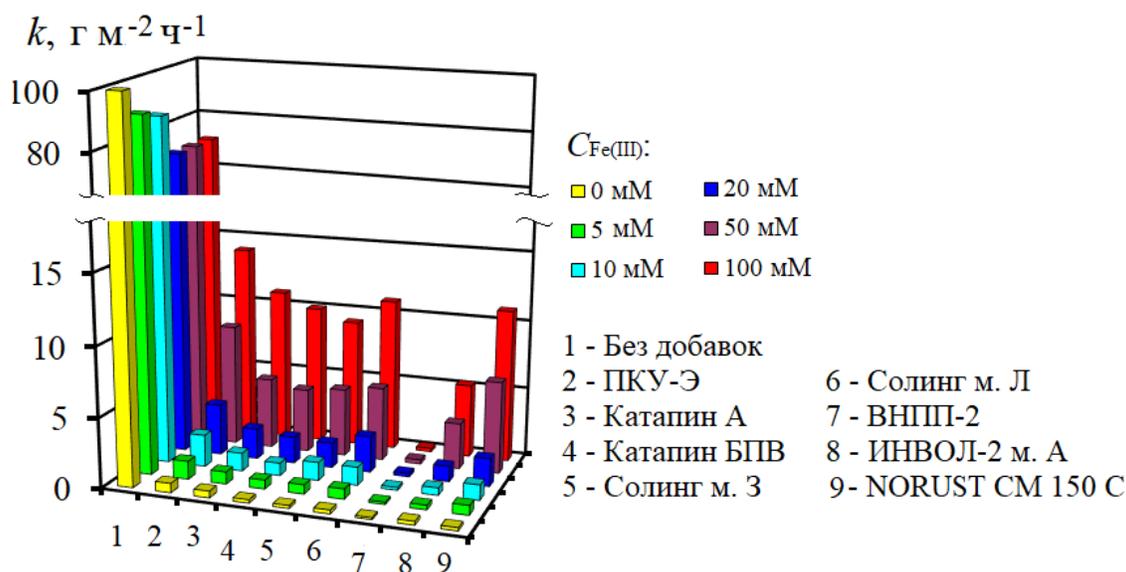
уротропина. Как нами отмечалось выше, аналогичные смеси на основе ингибитора ИФХАН-92 способны существенно замедлять коррозию низкоуглеродистой стали в среде, содержащей  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , даже при наличии солей  $\text{Fe(III)}$ .

В холодной 2 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , не содержащей  $\text{FePO}_4$ , все трехкомпонентные композиции ИК успешно замедляют коррозию стали, снижая ее в 10–65 раз (Рисунок 5). Присутствие в растворе соли  $\text{Fe(III)}$  уменьшает защитное действие всех композиционных ИК. При этом, за исключением смесей ПКУ-Э+KNCS+уротропин и Солинг м. 3+KNCS+уротропин, в присутствии композиционных ИК наблюдаются достаточно низкие  $k$  стали. Приращение коррозионных потерь за счет присутствия 0,10 М  $\text{FePO}_4$  в 2 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с добавкой композиции KNCS+уротропин и ингибитором ПКУ-Э составляет 95%, катапина А – 71%, катапина БПВ – 33%, Солинга м. 3 – 91%, Солинга м. Л – 81%, ВНПП-2 – 71%, ИНВОЛ-2 м. А – 89%, NORUST CM 150 С – 77%.



**Рисунок 5.** Скорости коррозии стали 08ПС в 2 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (20°C), содержащей  $\text{FePO}_4$ , в присутствии 2 г·л<sup>-1</sup> ингибитора+0,5 mM KNCS+200 mM уротропина.

В фоновой 2 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (60°C) все трехкомпонентные композиции ИК успешно замедляют коррозию стали, снижая ее в 160–810 раз (Рисунок 6). Присутствие в растворе соли  $\text{Fe(III)}$  существенно уменьшает защитное действие композиционных ИК, за исключением композиции ВНПП-2+KNCS+уротропин. Приращение коррозионных потерь за счет присутствия 0,10 М  $\text{FePO}_4$  в 2 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с добавкой композиции KNCS+уротропин с ингибитором ПКУ-Э составляет 95%, катапина А – 96%, катапина БПВ – 98%, Солинга м. 3 – 98%, Солинга м. Л – 98%, ВНПП-2 – 48%, ИНВОЛ-2 м. А – 95%, NORUST CM 150 С – 98%.



**Рисунок 6.** Скорости коррозии стали 08ПС в 2 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $60^\circ\text{C}$ ), содержащей  $\text{FePO}_4$ , в присутствии  $2 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  ингибитора +  $0,5 \text{ мМ}$   $\text{KNCS}$  +  $200 \text{ мМ}$  уротропина.

Среди исследованных смесей ИК для дальнейшего исследования выбрана композиция ВНПП-2+KNCS+уротропин для которой  $k \leq 0,25 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ , что является перспективным результатом для дальнейших исследований. Вместе с ней изучим композицию ИНВОЛ-2 м. А+KNCS+уротропин, для которой попытаемся получить удовлетворительный эффект увеличив содержание компонентов.

### 3.3. Смесь серной и фосфорной кислот

В фоновой  $1 \text{ М}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $1 \text{ М}$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  значения  $k$  стали составляют  $8,5$  и  $143 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  при  $20$  и  $60^\circ\text{C}$ , соответственно (Таблица 1). Добавка в эту среду солей  $\text{Fe(III)}$  при  $20^\circ\text{C}$  ускоряет коррозию, а при  $60^\circ\text{C}$ , напротив, замедляет. При  $20^\circ\text{C}$  в присутствии  $0,10 \text{ М}$   $\text{Fe(III)}$  приращение коррозионных потерь составляет  $4,5 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$  или  $35\%$  от общей скорости коррозии. При  $60^\circ\text{C}$ , напротив, замедление коррозии составляет  $12 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ . Ингибирование этой среды композицией ВНПП-2+KNCS+уротропин замедляет коррозию стали при  $20^\circ\text{C}$  до  $0,05$ – $0,76 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ , а при  $60^\circ\text{C}$  до  $0,11$ – $0,71 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ . При  $20^\circ\text{C}$  приращение коррозионных потерь за счет присутствия  $0,10 \text{ М}$   $\text{Fe(III)}$  составляет  $0,71 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$  или  $93\%$ , а при  $60^\circ\text{C}$  –  $0,60 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$  или  $85\%$ . Напротив, композиции ИНВОЛ-2 м. А+KNCS+уротропин, в тех же условиях, уступают в защитном действии композиции ВНПП-2+KNCS+уротропин.

Все исследованные ИК в разной степени эффективны в торможении коррозии низкоуглеродистой стали в растворе холодной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При переходе к горячей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  слабо защищают сталь ингибитор ПКУ-Э, Солинг м. 3, ВНПП-2, ИНВОЛ-2 м. А, NORUST CM 150 С. В растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при  $20^\circ\text{C}$  плохо тормозят коррозию ПКУ-Э, Солинг м. 3, NORUST CM 150 С, а при  $60^\circ\text{C}$  к ним присоединяются Солинг м. Л, ВНПП 2, ИНВОЛ 2 м. А. Для всех ИК, проявляющих высокие защитные эффекты в

кислотах, которые не содержат солей Fe(III), их присутствие приводит к существенной утрате защитного действия. При высоком содержании солей Fe(III) в кислотах оно во многом утрачивается, а скорость коррозии металла становится высокой.

**Таблица 1.** Скорости коррозии стали 08ПС ( $k$ ,  $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ ) в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +1 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Температура	$C_{\text{Fe(III)}}$ , мМ					
	0	5	10	20	50	100
Без добавок						
20°C	8,5	8,5	8,7	10	11	13
60°C	143	139	138	136	131	131
2 $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$ ИНВОЛ-2 м. А+0.5 мМ KNCS+200 мМ уротропина						
20°C	0,10	0,10	0,10	0,20	0,59	2,0
60°C	0,52	0,59	0,91	1,3	2,8	8,4
4 $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$ ИНВОЛ-2 м. А+1.0 мМ KNCS+200 мМ уротропина						
60°C	1,0	1,0	0,86	1,9	2,9	5,2
2 $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$ ВНПП-2+0.5 мМ KNCS+200 мМ уротропина						
20°C	0,05	0,01	0,08	0,15	0,36	0,76
60°C	0,11	0,10	0,25	0,23	0,29	0,71

Композиция ВНПП-2+KNCS+уротропин, обеспечивает хорошую защиту стали в  $\text{H}_3\text{PO}_4$  даже в случае накопления в ней до 0,1 М  $\text{FePO}_4$ . Этот эффект важен, поскольку он сохраняется при замене в системе существенной части  $\text{H}_3\text{PO}_4$  на  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При  $t \leq 60^\circ\text{C}$  в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +1 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , содержащей 2  $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$  ВНПП-2+0,5 мМ KNCS+200 мМ уротропина, скорость коррозии стали 08 ПС не превышает 0.76  $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ , что является выдающимся результатом.

Разработан новый ингибированный кислотный состав, на основе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , с низкой коррозионной агрессивностью в отношении низкоуглеродистых сталей, устойчивый к накоплению солей Fe(III). Эффективное замедление коррозии стали в такой среде достигается комплексным действием компонентов, входящих в его состав. Фосфорная кислота связывает катионы Fe(III) в комплексные соединения, снижая их окислительную способность и подвижность в коррозионной среде [17]. Кроме этого, добавка уротропина дополнительно связывает катионы Fe(III) в более сложные комплексные соединения, усиливая эффект  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [18]. По аналогии с ингибитором

ИФХАН-92 [19], можно предположить, что композиция ВНПП-2+KNCS+уротропин должна формировать на стали защитную пленку, способную эффективно замедлять восстановление катионов Fe(III), предотвращая коррозию.

## Выводы

1. Ни один из восьми исследованных ИК не способен обеспечить эффективной защиты низкоуглеродистой стали в растворах  $H_2SO_4$  в случае накопления в них существенных количеств солей Fe(III).
2. В растворах  $H_3PO_4$  (20 и 60°C), содержащих  $FePO_4$ , эффективную защиту стали можно получить, используя в качестве ИК композицию ВНПП-2+KNCS+уротропин.
3. Композиция  $2 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  ВНПП-2+0,5 мМ KNCS+200 мМ уротропина позволяет защищать сталь в смеси  $H_2SO_4 + H_3PO_4$  (20 и 60°C), содержащей соли Fe(III). Такой раствор может стать альтернативой ингибированным растворам индивидуальной  $H_2SO_4$  в случае потенциального накопления в ней сульфата Fe(III).

## Список литературы:

1. В.В. Батраков, В.П. Батраков, Л.Н. Пивоваров и В.В. Соболев, *Коррозия конструкционных материалов. Газы и неорганические кислоты. Справочное издание: В 2-х книгах. Кн. 2. Неорганические кислоты*, Под ред. В.В. Батракова, Москва, Интермет Инжиниринг, 2000, 320 с.
2. A. Ouarga, T. Zirari, S. Fashu, M. Lahcini, H.B. Youcef and V. Trabadelo, Corrosion of iron and nickel based alloys in sulphuric acid: Challenges and prevention strategies, *J. Mater. Res. Technol.*, 2023, **26**, 5105–5125. doi: [10.1016/j.jmrt.2023.08.198](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.08.198)
3. G. Pracht and N. Perschnick, A Material Challenge – Pumps in Sulphuric Acid Application, *Procedia Eng.*, 2016, **138**, 421–426. doi: [10.1016/j.proeng.2016.02.101](https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.02.101)
4. J.A. Richardson, *Corrosion in Sulfuric Acid*, In: Shreir's Corrosion, Eds. S. Lyon, T. Richardson, B. Cottis, R. Lindsay, D. Scantlebury, H. Stott, M. Graham, Elsevier, 2010, 1226–1249.
5. J.A. Richardson and A.A. Abdullahi, *Corrosion in Sulfuric Acid*, In: Reference Module in Mater. Sci. Mater. Eng., Elsevier, 2017, 24 pp. doi: [10.1016/B978-0-12-803581-8.10517-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10517-X)
6. C. Verma, M.A. Quraishi and E.E. Ebenso, Corrosive electrolytes, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no. 4, 1261–1276. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-4-5](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-5)
7. А.И. Алцыбеева и С.З. Левин, *Ингибиторы коррозии металлов (Справочник)*, Ленинград, Химия, 1968, 264 с.
8. Л.И. Антропов, Е.М. Макушин и В.Ф. Панасенко, *Ингибиторы коррозии металлов*, Киев, Техніка, 1981, 183 с.
9. С.М. Решетников, *Ингибиторы кислотной коррозии металлов*, Ленинград, Химия, 1986, 144 с.

10. Е.С. Иванов, *Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. Справочник*, Москва, Металлургия, 1986, 175 с.
11. G. Schmitt, Application of Inhibitors for Acid Media, *Br. Corros. J.*, 1984, **19**, no. 4, 165–176. doi: [10.1179/000705984798273100](https://doi.org/10.1179/000705984798273100)
12. M. Finšgar and J. Jackson, Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review, *Corros. Sci.*, 2014, **86**, 17–41. doi: [10.1016/j.corsci.2014.04.044](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.044)
13. S.A. Umoren and M.M. Solomon, Effect of halide ions on the corrosion inhibition efficiency of different organic species – A review, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2015, **21**, 81–100. doi: [10.1016/j.jiec.2014.09.033](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.033)
14. M. Goyal, S. Kumar, I. Bahadur, C. Verma and E.E. Ebenso, Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: A review, *J. Mol. Liq.*, 2018, **256**, 565–573. doi: [10.1016/j.molliq.2018.02.045](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.045)
15. Я.Г. Авдеев и Ю.И. Кузнецов, Органические ингибиторы коррозии металлов в растворах кислот. II. Пути повышения защитного действия. Основные группы соединений, *Журнал физической химии*, 2023, **97**, № 4, 459–468. doi: [10.31857/S0044453723040052](https://doi.org/10.31857/S0044453723040052)
16. Я.Г. Авдеев, А.В. Панова и Т.Э. Андреева, Роль конвективного фактора в коррозии низкоуглеродистой стали в растворе серной кислоты, содержащем сульфат железа(III), *Журнал физической химии*, 2023, **97**, № 5, 730–446. doi: [10.31857/S0044453723050059](https://doi.org/10.31857/S0044453723050059)
17. Я.Г. Авдеев, Т.Э. Андреева и А.В. Панова, Некоторые термодинамические и кинетические свойства системы  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O--Fe(III)}$ , *Коррозия: материалы, защита*, 2021, № 12, 1–9. doi: [10.31044/1813-7016-2021-0-12-1-9](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2021-0-12-1-9)
18. Я.Г. Авдеев, Т.Э. Андреева и А.В. Панова, Снижение окислительной способности растворов минеральных кислот, содержащих соли железа (III), добавками уротропина, *Коррозия: материалы, защита*, 2022, № 1, 19–28. doi: [10.31044/1813-7016-2022-0-1-19-28](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2022-0-1-19-28)
19. Я.Г. Авдеев, О.А. Киреева, Д.С. Кузнецов и Ю.И. Кузнецов, Влияние уротропина на торможение коррозии низкоуглеродистой стали в смесях серной и фосфорной кислот, содержащих Fe(III), композицией ИФХАН-92 и KNCS, *Коррозия: материалы, защита*, 2017, № 11, С. 32–38.
20. А.В. Кузин, И.Г. Горичев и Ю.А. Лайнер, Особенности стимулирующего действия фосфат-ионов на кинетику растворения оксидов железа в кислой среде, *Металлы*, 2013, **5**, 24–29.

## Inhibitory protection of low carbon steel in sulfuric acid environments containing iron (III) salts

A.V. Panova, T.E. Andreeva and Ya.G. Avdeev\*

*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky pr. 31, 119071 Moscow, Russian Federation*

\*E-mail: [avdeevavdeev@mail.ru](mailto:avdeevavdeev@mail.ru)

### Abstract

The effect of Fe(III) salts on the protection of low carbon steel in solutions of sulfuric and phosphoric acids (20 and 60°C) by corrosion inhibitors (VNPP-2, INVOL-2 m. A, Catapin A, Catapin BPV, PKU-E, Soling m. Z, Soling m. L and NORUST CM 150 C) has been studied. None of the individual corrosion inhibitors studied can provide efficient protection of steel in 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 2 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> if significant amounts of Fe(III) salts are accumulated in them. In 2 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> containing Fe(III) phosphate, efficient protection of steel can be obtained by the formulation comprising 2 g·L<sup>-1</sup> VNPP-2+0.5 mM KNCS+200 mM urotropin as the corrosion inhibitor. The same formulation protects steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (20 and 60°C) with up to 0.10 M Fe(III) cations accumulated in it. Solutions of a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> mixture inhibited by the formulation of 2 g·L<sup>-1</sup> VNPP-2+0.5 mM KNCS+200 mM urotropin can be an alternative to inhibited solutions of individual H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in case of potential accumulation of Fe(III) sulfate in them.

**Keywords:** *acid corrosion, corrosion inhibitors, low carbon steel, sulfuric acid, phosphoric acid, iron (III) sulfate, iron (III) phosphate.*