

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА
ИМЕНИ МИРЗО УЛУГБЕКА**

КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Направление 5140500-Химия

БЕКМУРОДОВА МАФТУНА ЭЛМУРОДОВНА

«Ингибиторы на основе гексаметилендиамина для защиты стали от
коррозии»

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

Научный руководитель:
д.х.н., доц. Эшмаматова Н.Б.

ТАШКЕНТ – 2018

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА
МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ
МИРЗО УЛУҒБЕК НОМИДАГИ ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ
УНИВЕРСИТЕТИ**

ФИЗИКАВИЙ КИМЁ КАФЕДРАСИ

5140500 – Кимё таълим йўналиши

БЕКМУРОДОВА МАФТУНА ЭЛМУРОДОВНА

«Пўлатни коррозиядан сақлаш учун гексаметилендиамин асосидаги
ингибиторлар» мавзусидаги

БИТИРУВ МАЛАКАВИЙ ИШИ

Илмий раҳбар:

к.ф.д., доц. Эшмаматова Н.Б.

ТОШКЕНТ – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	7
1.1. Ингибиторы коррозии металлов	7
1.2. Ингибиторы азотсодержащего типа	15
ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	25
2.1. Объекты исследования	25
2.2. Методы исследования коррозии	27
2.2.1 Метод поляризационного сопротивления	27
2.2.2. Гравиметрический метод	29
ГЛАВА III. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	30
3.1. Молекулярно-динамические и квантово- химические характеристики соединений	40
3.2. ИК спектры соединений на основе гексаметилендиамина	43
ВЫВОДЫ	47
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	48
ПРИЛОЖЕНИЕ	54

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Необходимость защиты металлов от коррозии появилась с момента их использования человеком. Достаточно продолжительное время такими средствами были животный жир и растительные масла. Позднее, с развитием технологий и накоплением знаний о материалах, стало использоваться покрытие одного металла другим, чаще всего оловом. В настоящее время одним из наиболее распространенных способов защиты металлов от вредоносного воздействия атмосферной среды и биологического повреждения является ингибирование коррозии. Данный метод получил широкое распространение в 60-е гг. XX в. Использование синтетических упаковочных материалов, в которых содержатся ингибиторы коррозии, в последнее десятилетие носит всеохватывающий характер. Можно смело утверждать, что в сфере борьбы с коррозионными процессами нет задач, которые не были бы решены при помощи данных средств.

Прямой экономический ущерб от коррозии исчисляется сотнями миллионов долларов в год. Возможность практического решения задач по защите металлов в некоторых случаях определяет уровень развития целых областей техники. Фирмы предоставляют весьма ограниченную информацию о химическом составе, тонкостях и особенностях технологии получения и использования ингибиторов. В литературе имеется обширная информация по ингибированию коррозии водных системах кислых средах, технологических процессах преобразованию коррозии металлов, системах нефтедобычи для усиления защитных свойств различных ингибиторов.

Одним из перспективных направлений является использование ингибитора, что обусловлено проблемой продления срока службы металлов, в экстремальных климатических условиях. Необходимость создания производства по выпуску импортозамещающей продукции на

основе местного сырья в период экономического кризиса и качественные меры по его преодолению отмечены в трудах Президента Республики Узбекистана. Ингибиторы коррозии могут действовать двумя путями, уменьшать площадь активной поверхности или изменять энергию активации коррозионного процесса. В последние годы появились новые смесевые ингибиторы коррозии для защиты стальной арматуры. Они способны образовывать с катионами железа труднорастворимые комплексы. Новый класс ингибиторов — это мигрирующие ингибиторы коррозии. Они обладают способностью диффундировать адсорбироваться на поверхности стальной арматуры, замедляя ее коррозию.

К наиболее важным факторам, оказывающим влияние на эффективность действия ингибитора, относятся температура окружающей среды, концентрация ингибитора, кислотность среды, взаимное влияние ингибиторов. Для большого числа препаратов с увеличением температуры агрессивной среды наблюдается увеличение защитного эффекта, но при достижении определенного уровня ингибирующие свойства начинают резко понижаться. В этом плане общепринято подразделять защитные препараты на высокотемпературные и низкотемпературные. Стоит упомянуть, что для некоторых ингибиторов максимальные показатели эффективности находятся в пределах нейтральных сред. Важность и учет данного фактора имеют огромное значение при определении оптимальных режимов температур. Максимальные защитные свойства ингибитора достигаются при его введении в коррозионную среду в количестве, достаточном для покрытия металлической поверхности мономолекулярным слоем. В большинстве органических соединений характерно возрастание защитного воздействия по мере роста их концентрации до предельного значения, при дальнейшем увеличении концентрации эффективность ингибиторов не изменяется.

За годы независимости в Республике уделяется большое внимание развитию научных исследований в области химической промышленности, производства новых видов продукции и их реализации и при этом достигнуты определенные результаты по удовлетворению местного рынка в импортозамещающими химическими реагентами. С этой точки зрения, при защите водных систем, в сетях водоснабжения, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности и любых энергетических установках применяются ингибиторы на основе органических и олигомерных соединений, они значительно удлиняют срок службы металлов.

Цель исследования. Создание новых высокоэффективных ингибиторов по предотвращению коррозии стали на основе азотсодержащих соединений и исследование механизма их действия.

Объект и предмет исследования. Органические и олигомерные ингибиторы на основе гексаметилендиамина, установление механизма ингибирования и выявление общих закономерностей, присущих ингибиторам такого рода.

Методы исследования. В работе использованы методы поляризационного сопротивления, гравиметрия, квантово-химические и ИК спектроскопия.

Научная новизна. Новое научное направление защиты металлов ингибиторами органического и олигомерного типа на основе гексаметилендиамина, предложен механизм их защитного действия; установлены общие закономерности, влияющие на эффективность защиты, на основе чего выявлены возможность целенаправленного синтеза высокоэффективных ингибиторов.

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Ингибиторы коррозии металлов

Решением проблемы обеспечения промышленности эффективными и дешевыми, экологически чистыми ингибиторами коррозии и наводороживания металлов является разработка замедлителей широкого спектра действия, работающих уже в малых концентрациях.

Молекулы ингибитора адсорбируются разными атомами, что приводит к уменьшению сил отталкивания между молекулами на поверхности металла и способствует образованию более плотной пленки. Авторитетными специалистами убедительно доказано, что наиболее эффективными ингибиторами солеотложение, одновременно обеспечивающими защиты стали от коррозии в нейтральных и слабощелочных средах, являются комплексы органофосфоновых кислот с цинком [1].

Актуальной является задача исследования особенностей электрохимического и коррозионного поведения конструкционных материалов в воде с повышенным солесодержанием и подбора способа их защиты от коррозии. Некоторые металлы начинают в присутствии ингибиторов довольно быстро активизироваться уже при незначительном сдвиге потенциала в положительную сторону от стационарного. В таких случаях приходится увеличивать концентрацию ингибиторов или подбирать их сложные смеси. Сильные разрушения появляются часто в результате эрозии и кавитации, их нельзя полностью устранить ингибиторами. В этом случае необходимо вносить изменения в конструкцию охлаждающей системы [2].

До недавнего времени существовало два основных метода защиты от коррозии – введение в сплавы легирующих добавок и покрытие металла слоем защитной смазки. Во многих случаях эти меры неприменимы, так

как введение легирующих добавок влияет на стоимость и физико-механические характеристики сплавов. Из-за неоднородности защитного покрытия на его удаление требуются время и затраты труда, тогда как некоторые изделия необходимо привести в готовность очень быстро – это относится, в частности, к продукции оборонной промышленности. Результатом этих исследований стало появление на рынке следующего поколения летучих ингибиторов коррозии, лишенных недостатков, присущих нитритным ингибиторам, и способных замедлять как анодный, так и катодный процессы коррозии. К настоящему моменту разработаны абсолютно безвредные и высокоэффективные летучие ингибиторы коррозии, разрешенные даже к применению в прямом контакте с пищевыми продуктами [3].

Оборудование нефтяных скважин и системы нефтегазосборная многих месторождений интенсивно корродируют вследствие соприкосновения с сильноагрессивными технологическими средами. Коррозия металла приводит ежегодно к миллиардным убыткам. Применение ингибиторов коррозии является одним из самых эффективных способов борьбы с коррозией металлов в различных агрессивных средах. Ингибиторы кислотной коррозии тормозят процесс разрушения металла за счет увеличения поляризуемой анодного, катодного либо обоих электродных процессов. Самыми эффективными ингибиторами кислотной коррозии считаются соединения, в состав которых входят кислород, сера, азот. Наиболее широко распространенными являются ингибиторы на основе азотсодержащих соединений. Защитный эффект проявляют алифатические амины и их соли, амино спирты, аминокислоты, азометины, анилины, гидразины, имиды, акрилонитрилы, имины, азотсодержащие пятичленные

(бензимидазолы, имидазолы, бензотриазолы и т.д.) и шестичленные (пиридины, хинолины, пиперидины и т.д.) гетероциклы. Анализ показывает, что ассортимент химических веществ, снижающих скорость коррозии, сейчас довольно широк. Однако универсальные ингибиторы коррозии не найдены. В каждом конкретном случае наибольший эффект оказывает весьма ограниченное число веществ. Следовательно, необходимо создание новых ингибиторных композиций на основе доступного нефтехимического сырья, которые могли бы обеспечивать высокий защитный эффект в широком диапазоне условий применения либо улучшение качества уже существующих составов [4].

Коррозия металла приводит ежегодно к миллиардным убыткам, и разрешение этой проблемы является важной задачей. Основной ущерб, причиняемый коррозией, заключается не только в потере металла как такового, а в огромной стоимости изделий, разрушаемых коррозией и косвенными потерями. Большая часть нефтегазовых месторождений характеризуются высокой обводненностью, что значительно осложняет процесс добычи, сбора и подготовки нефти, связанными с образованием стойких нефтяных эмульсий, отложениями неорганических солей и коррозионным разрушением оборудования и нефтепроводов [5].

Это подтверждается данными анализа многолетнего опыта эксплуатации промысловых трубопроводов месторождений ОАО «Сургутнефтегаз». Одна из основных причин преждевременного выхода из строя трубопроводов является высокая агрессивность продукции скважин. Наиболее агрессивны обводненная нефть и сточные воды, используемые в системах поддержания пластового давления. Срок службы трубопроводов для закачки в пласт сточных вод в ряде случаев составляет всего 1,5–2 года вместо [6].

Кроме того, в настоящее время кислотная обработка призабойных зон скважин является одним из распространенных методов интенсификации добычи нефти из низко проницаемых карбонатных и смешанных коллекторов. Но это приводит к интенсивной коррозии используемого металлического оборудования. Применение ингибиторов – один из самых эффективных способов борьбы с коррозией металлов в различных агрессивных средах [7].

Ингибиторы – это вещества, способные в малых количествах замедлять протекание химических процессов или останавливать их. Ингибирующее воздействие на металлы, прежде всего на сталь, оказывает целый ряд неорганических и органических веществ, которые часто добавляются в среду, вызывающую коррозию. Ингибиторы имеют свойство создавать на поверхности металла очень тонкую пленку, защищающую металл от коррозии. При этом к ингибиторам коррозии предъявляются определенные требования. Ингибитор должен обеспечить требуемое защитное действие при тестировании в модельных системах как в условиях высоких давлений и температур, так и при обычных условиях [8].

Однако используемые реагенты не всегда обеспечивают достаточно высокий защитный эффект. Даже в условиях одного НГДУ или месторождения на разных участках этот показатель может существенно различаться. Это связано с растворимостью (диспергируемостью) ингибитора в пластовых флюидах, низкой степенью его совместимости с пластовыми водами, неправильным подбором реагента для конкретных условий. Обычно на практике эту проблему решают увеличением дозировки реагента, но такой способ не всегда дает нужный эффект. Следовательно, необходимо создание новых ингибиторов [9].

Анализ показывает, что ассортимент химических веществ, снижающих скорость коррозии, сейчас довольно широк. Однако универсальные ингибиторы коррозии не найдены. В каждом конкретном случае наибольший эффект оказывает весьма ограниченное число веществ. Наиболее широкое распространение получили ингибиторы на основе азотсодержащих соединений. Известно, что амины, соли аминов, четвертичные аммониевые соединения (ЧАС) широко используются как ингибиторы коррозии нефтепромышленного оборудования в нефтяной промышленности. При этом наиболее интересные результаты получены при использовании ЧАС. Исследованиями показано, что при введении в структуру аммониевых соединений полярных фрагментов, прерывающих гидрофобность углеводородных радикалов, образуют [10].

По этой причине необходима разработка эффективных методов защиты металлов и сплавов. Экономичным и эффективным средством уменьшения коррозии является применение ингибиторов. Недостатком современных ингибиторов является их сравнительная дороговизна, узкий спектр применения и недостаточная степень защиты металлов от кислотной коррозии в нефтяной и машиностроительной отраслях промышленности, при очистке металлического оборудования и в других сферах производства. Наиболее эффективные ингибиторы представляют собой многокомпонентную смесь, что осложняет технологию их получения и увеличивает стоимость, а соединения, входящие в состав, могут представлять опасность для окружающей среды.

Коррозия начинается с поверхности металла и, при дальнейшем развитии этого процесса, распространяется вглубь. Средой, в которой происходит коррозия металлов, являются различные жидкости и газы. Коррозионный процесс протекает на границе двух фаз: металл – окружающая среда, т. е. является гетерогенным процессом взаимодействия

жидкой или газообразной среды с металлом. Широкое применение в химической промышленности находят сплавы железа, меди, алюминникеля, титана и др. Дальнейшее развитие техники выдвигает проблему применения таких металлов [11].

Нефтепромысловое оборудование и трубопровод интенсивно корродирует вследствие соприкосновения с сильноагрессивными технологическими средами. Это ведет к большим затратам на ремонт оборудования и сокращению установленных нормативных сроков амортизации. Поэтому в современном мире коррозия металлов и защита от коррозии является одной из важнейших научно-технических и экономических проблем. Ингибиторы коррозии находят широкое применение для защиты оборудования в химической, нефтегазодобывающей промышленности. В связи с этим разработка более эффективных и недорогих ингибиторов кислотной коррозии является актуальной задачей. В статье рассмотрены вопросы синтеза ингибитора коррозии на основе азотсодержащих соединений и отходов хлорорганического производства, приведены данные проведенных опытов по подбору условий синтеза, обеспечивающих наиболее высокий выход триэтил хлор пропенил аммоний хлорида. Установлены оптимальные условия синтеза: температура реакционной смеси 83°C, продолжительность синтеза шесть часов, соотношение реагентов диэтиламин 1,3-дихлорпропен, равном 1,2:1,0 [12].

Нефтепромысловое оборудование и трубопроводы многих месторождений интенсивно корродирует вследствие соприкосновения с сильноагрессивными технологическими средами. Это ведет к большим затратам на ремонт оборудования и сокращению установленных нормативных сроков амортизации. Кроме того, согласно статистическим данным около 20% общего количества аварий на нефтепромыслах связано

с коррозией. В результате таких аварий теряется большое количество и добываемого продукта, и металла. Поэтому в современном мире коррозия металлов и защита от коррозии является одной из важнейших научно-технических и экономических проблем. Ингибиторы коррозии находят широкое применение для защиты [13].

В связи с тем, что молекулы ингибитора имеют как гидрофильную, так и гидрофобную части, они скапливаются на поверхности металла в виде защитной плёнки, ориентируясь в пространстве гидрофобной частью к металлу. Это обеспечивает экранирование поверхности от воздействия растворённого кислорода и прочих окислителей. Полученный моно слой ингибитора был изучен с помощью электронного микроскопа [14].

В молекуле ДМБАХ у атома азота, участвующего в образовании четырех ковалентных связей, отсутствует не поделённая электронная пара. Так как молекула ингибитора имеет бензольное кольцо, специфическая адсорбция возможна за счет его π -электронов и d-орбиталей железа. Рост Z с температурой (50 г/л H_2S , 1,6 г/л CO_2) предполагает весомый вклад специфической адсорбции. Снижение же защитного действия при повышении температуры свидетельствует о сдвиге равновесия адсорбция \leftrightarrow десорбция вправо. Таким образом, условия адсорбции ингибитора и механизм его действия зависят от природы коррозионной среды и от природы поверхностных сульфидных или карбонатных пленок [15].

При эксплуатации охлаждающих систем оборотного водоснабжения в беспродувочном режиме повышается кратность использования оборотных вод, вследствие чего происходит увеличение их минерализации. В связи этим актуальной является задача исследования особенностей электрохимического и коррозионного поведения конструкционных материалов в воде с повышенным солесодержанием и подбора способа их

защиты от коррозии. Некоторые металлы начинают в присутствии ингибиторов довольно быстро активизироваться уже при незначительном сдвиге потенциала в положительную сторону от стационарного. Таким случае, приходится увеличивать концентрацию ингибиторов или подбирать сложные смеси.

Сильные разрушения появляются часто в результате эрозии и кавитации, их нельзя полностью устранить ингибиторами. В этом случае необходимо внести изменения в конструкцию охлаждающей системы [16].

Защита охлаждающих систем двигателей внутреннего сгорания (автомобили) сопряжена со значительными трудностями по следующим причинам: системы содержат ряд разнородных в электрохимическом отношении сплавов металлов (сталь, цинк, латунь, алюминий); имеет много щелевых зазоров и застойных мест; работают при высоких температурах и подвергаются часто эрозионному воздействию кавитации. Все эти факторы сильно затрудняют подбор ингибиторов.

Охлаждающая система, которых заполняется обессоленной или дистиллированной водой наблюдается усиленная коррозия отдельных элементов, особенности в местах завихрения водяного потока и в щелевых зазорах. Обработка воды тройной присадкой, содержащей ингибитор, способствует удовлетворительной защите охлаждающей системы от коррозии.

Наличие в системе разнородных в электрохимическом отношении металлов приводит к катодной поляризации одних металлов и анодной поляризации других. Поэтому при определенном общем потенциале, который устанавливается в системе или на отдельных электродах, некоторые ингибиторы, которые обычно в присутствии одного металла не восстанавливаются, могут восстанавливаться, теряя свои защитные свойства [17].

1.2. Ингибиторы азотсодержащего типа

Учитывая сложности при получении чистых продуктов, проявляющих ингибирующие свойства, и с целью поиска простого в аппаратурном оформлении способа получения ингибиторов коррозии были проведены испытания технических смесей - реакционных масс, используемых при получении чистых аминотетилных производных сульфид фенолов [18].

Физический смысл зависимостей, представленных заключается в том, при значениях концентрация ионов кальция и щелочности, находящихся слева от равновесных кривых, вода обладает стабильностью и не выделяет карбонат кальция и виде осадка. Приведены результаты лабораторных исследований, которые показывают, что композиция из фосфорорганического комплексона ОМЭД (соль 1-оксиэтилидендифосфоновой кислоты с 2-диметил-амино-метилфенолом) и сульфата цинка является эффективным ингибитором коррозии и солеотложения в водных средах. Поэтому она может быть применена для стабилизационной обработки оборотной воды в системах оборотного охлаждения промышленных предприятий [19].

Для изучения ингибирующих свойств соединений были синтезированы четвертичные аммониевые соли кватернизацией 2-ацетилаллилхлоридом пиридина и его α -метил- и γ -бензоилзамещенных, трибутил-, триэтанол- и диметил бензиламинов. N-метилпиридина, хинолина, N,N-диметиланилина и его n-бром- и n-метилзамещенных. Проведенные вольтамперометрические измерения показали, что синтезированные соли являются ингибиторами коррозии смешанного типа. Они тормозят катодную, так и анодную реакции коррозии стали, в большой степени влияя на анодный процесс. Введение в растворы солей добавки 2 г/л КJ приводят к увеличению их ингибирующего действия, особенно заметного при ингибировании коррозии цинка. Механизм

ингибирующего действия синтезированных соединений обусловлен наличием в их структуре положительно заряженного атома азота, что приводит к возникновению в их присутствии положительно адсорбционного скачка потенциала [20].

В работе исследована защитная эффективность Z сухих и обводненных композиций индивидуальных аминов ($C_{12}H_{25}NH_2$, $C_{16}H_{33}NH_2$) и гомологической смеси R-NH₂, полученный из негидрированных таловых кислот (АТК), и индивидуальными n-C₇H₁₆ и C₆H₅CH₃ или их фиксированных смесей. Выбор ПАВ обусловлен сходством поведения Ст. 3 под пленками этих составов на базе n-C₇H₁₆. Нанесение обводненных композиций на поверхности Ст.3 демонстрирует деградацию защитных покрытий под действием атмосферных осадков. Потенциостатические поляризационные измерения (0,5 М аэрированный раствор NaCl) проведены на горизонтальном электроде, армированном в эпоксидную смолу и покрытом пленкой защитной композиции толщиной 20 - 40 мкм, в предположении образования равномерного покрытия [21].

В работе [22] изучено влияние химической структуры более 30 летучих аминов, pH и концентрации H₂S в коррозионной среде на коррозию и наводороживание сталей в жидкой и газопаровой фазах.

Были исследованы ароматические сульфоксиды (дифенил- ди-n-толилсульфоксиды). Они также обладают защитными свойствами, несмотря на то, что электронная плотность на атоме серы у них меньше из-за сопряжения. Исследование диффузии водорода в металлы из водных растворов приводятся достаточно давно. Изучено влияние ряда ингибирующих и стимулирующих добавок на этот процесс на железе в кислых и щелочных растворах, в том числе сероводорода в сернокислой среде, ионов CN⁻ и фенола щелочной. В [22] рассмотрено влияние промоторов наводороживания на проникновение водорода в сталь.

Коррозионная активность нефтепромысловых сред часто характеризуется высокой обводненностью добываемой продукции и минерализованностью пластовых и закачиваемых вод. Наибольшая и наименьшая коррозионная активность определяется физико–химическими свойствами отделяемой от нефти водной фазы (рН, температура, солевой состав и т.д.) и присутствием, как сероводорода, так и углекислого газа и кислорода. Высокая агрессивность эксплуатационных сред является одной из основных причин отказов оборудования скважин, его преждевременного выхода из строя. Для его защиты в подобных условиях применяют обычно N – содержащие органические основания (амины, амиды и т.д.) и их соли.

Негативное коррозионное воздействие не ограничивается только повреждением металлических конструкций. Осыпающиеся продукты коррозии (сульфиды и оксиды железа), попадая на насосное оборудование, вызывает его засорение и заклинивание, что приводит к снижению продуктивности нефтеносных пластов. Кроме того, выносимые в месте с продукцией скважин сульфиды и оксиды железа служат стабилизаторами нефтяных эмульсий, что увеличивает затраты на деэмульсацию и подготовку нефти к дальнейшей переработке на установках. Рост эффективности во времени определяется, более высоким снижением скорости стали, в ингибированных средах по сравнению с не ингибированными, что очевидно, обусловлено постепенным усилением защитных свойств поверхностных пленок в присутствии ингибиторов. Более высокий защитный эффект, обусловлен наличием в составе их молекул амидных групп [23].

Электрохимическими и гравиметрическими методами исследовано влияние солей алифатических аминов (ацетатов и хлоридов) на коррозионное поведение стали (Ст. 20) в растворах с различными хлорид -

ионами. Показано, что с увеличением длины углеводородного радикала увеличивается защитный эффект аминов. Эти вещества довольно успешно применяются при противокоррозионной обработке металлов (композиции на основе октадециламина применяется в атомной и теплоэнергетике при консервации оборудования) [24]. Разработаны композиции для ингибирования коррозии металлов с использованием нетехнологического сырья химического и коксохимического производств. Изучено ингибирующее действие разработанных композиций в растворах кислот и средах, содержащих сероводород. Разумно предположить, что разработка использования нетехнологических продуктов производств для получения ингибирующих композиций с высокими защитными свойствами. По отношению к кислотной и сероводородной коррозии не только окажет существенное влияние на развитие многих отраслей, промышленности, но и позволит коренным образом усовершенствовать технологические процессы, исключив большое число энергии – и трудоемких операций и снизить себестоимость вырабатываемой продукции. В Работе исследованы новые композиции для ингибирования коррозии металлов в растворах и средах, на основе нетехнологического сырья капролактамовых производств. Присутствие в композициях пиридиновых и хинолиновых оснований вызывает синергетический эффект в исследуемой коррозионноактивной среде, содержащей сероводород. Можно предположить, что предлагаемые композиции, обладают свойством так называемого «внутримолекулярного синергизма», ввиду того, что содержат противоположные по заряду или полярности группы, из которых способны к адсорбционному взаимодействию с поверхностью корродирующего металла [25].

Следует отметить, что для сложных органических аминов, имеющих дополнительные поверхностно – активные группы, наряду с Ψ_1 - эффектом характерны и другие (E_{Me-H} – эффекты.) Введение различных

функциональных групп в ароматические амины и пиридины увеличивает эффективность этих веществ в качестве ингибиторов. Влияние дополнительных групп, вводимых в основную цепь алифатических аминов, невелико. Наличие непредельных связей в углеводородной цепи амина повышает и его адсорбируемость и его защитные свойства. В случае четвертичных солей аммония можно допустить только один путь воздействия на электродные процессы – электростатическую адсорбцию и появление Ψ_1 - эффекта. В тех случаях, когда четвертичные аммониевые соли в качестве одного из заместителей содержат, радикал с кратной углеводородной связью имеется возможность взаимодействия за счет специфических сил [26].

Для повышения антикоррозионных свойств неорганических пигментов в них вводят добавки различных веществ, являющихся хорошими ингибиторами коррозии. Оптимизация физических и химических свойств гексаметилентетрамина (ГМТА) может быть проведена по нескольким направлениям: установлено, что ингибирующая способность и адсорбируемость органических соединений изменяются симбатно, с увеличением степени заполнения поверхности металла ингибиторами ингибирующее действие частиц антикоррозионных веществ возрастает.

Гексаметилентетрамин (ГМТА) и смеси на его основе хорошо известны как ингибиторы коррозии в кислых средах, контактные ингибиторы атмосферной коррозии черных и цветных металлов. Существенным недостатком ГМТА является его высокая растворимость в воде. Были выбраны комплексы ГМТА с перхлоратами лантаноидов, обладающие наиболее низкой растворимостью в воде. По растворимости эти комплексные соединения сопоставимы с наиболее распространенными антикоррозионными пигментами. ГМТА способен к образованию

комплексов с соединениями Fe (III) и Ti (IV). Таким образом, на основании можно ожидать положительных результатов при осаждении на поверхность железооксидных пигментов и диоксида титана комплексов ГМТА с перхлоратами исследуемых лантаноидов. Осаждение проведено в водной среде на диспергированный наполнитель с концентрацией 130 г/л путем внесения в реакционную среду исходных веществ – $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$ и ГМТА в соотношении 1:3 в количествах 0,5-1% от общей массы твердых веществ в смеси. Твердые фазы отделяли и проводили анализ растворов на присутствии ГМТА и $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$. В работе показано, что в отличие от базовых пигментов, полученные обладают выраженной ингибирующей способностью. Они проявляют хороший ингибиторный эффект и высокую степень защиты [27].

Эффективность солей окси этилированных аминов обусловлена образованием на поверхности металла двухслойной защитной пленки, состоящей из сорбированного и мицеллярного слоев. Первый слой обладает «армирующим» эффектом за счет внедрения ингибитора в структуру рыхлых продуктов коррозии на поверхности металла и закрепления их там. Второй, создавая плотную молекулярную упаковку, гидрофобизирует поверхность. Оксипропилированные амины с 14 этокси группами в молекуле, находящиеся в составе масляной композиции, покрывающей поверхность медного электрода, замедляют электродные реакции и коррозию в целом нейтральных и кислых хлоридных растворах в меньшей мере, чем при их присутствии в растворе и пленки индивидуального масла на поверхности электрода. Такая же картина наблюдается и в кислом сульфатном растворе. Защитное действие ОЭА в хлоридном растворе обусловлено экранирующим эффектом. Доступ к поверхности электрода ОЭА, находящегося в исходном составе масляной защитной композиции, затруднен в результате образования мицелл,

поэтому амины из раствора более эффективно ингибируют парциальные электродные реакции, протекающие на меди [28].

На примере различных азотсодержащих соединений показано, что при привлечении экспериментальных или оценочных данных по давлению насыщенного пара и минимальной защитной концентрации ингибитора в водном растворе можно успешно прогнозировать их эффективность в паровой фазе. Предлагается простой альтернативный способ графической обработки поляризационных кривых. При введении ингибитора в фоновый раствор катодные и анодные ветви сдвигаются параллельно, по крайней мере при не очень больших поляризациях [29].

Испытаны различные серосодержащие производные циклогексана, полученные на основе γ -хлорэфиров и калийэтилксантогената, в качестве ингибиторов сероводородной коррозии стали марки ст.3 в условиях, имитирующих условия эксплуатации нефтяных и газоконденсатных скважин. Установлено, что среди этих соединений - 1-октоксиэтил-1-ксантогенил-циклогексан обладает наибольшей эффективностью. Защитный эффект в двухфазной системе электролит-углеводород в присутствии сероводорода составляет 89%, а в его отсутствии -94,1% [30].

Синтез меркаптоуксусных солей 2 – алкил -1 (2 – аминоэтил) – 2 имидазолинов проводили при соотношении имидазолинов: меркаптоуксусная кислота, равном 1: 2. Реакцию проводили в органическом растворителе. Имидазолины почти всегда содержат примеси амидоаминов, которые образуются при попадании влаги в результате гидролиза имидазолинов. В промышленных условиях могут быть получены следующие группы имидазолинов на основе фракций синтетических жирных кислот: (смесь имидазолинов с примесью аминоксида с алкильным радикалом C_1-C_4), относительная молекулярная масса (ММ 230). Анионы соли олеиновой $C_{17}H_{33}COOH$ и абиетиновой C_{19}

H_{29} COOH кислоты эффективны подавлении коррозии металлов даже в растворах с высоким содержанием агрессивных ионов. Олеат - анион является одним из эффективных ингибиторов питтингообразования металлов, а наличие в нем двойной связи усиливает адсорбцию ингибитора на поверхности металла. Он сильно замедляет окисление металла, гидрофобизуя его поверхность. Путь повышения ингибитора является эффект синергизма, для этого в смеси композиции должны быть синергетики анионы: Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- и другие органические азотсодержащие катионы. Минимальная концентрация ингибитора ($m=8-10$), очевидно, связано со свойствами анионов карбоновых кислот возрастает с ростом длины углеводородной цепи. Изменение химического состава ингибитора в результате гидролиза не сказывается на его эффективности в условиях сероводородной и углекислой коррозии [31].

Еще более тонкие электропроводящие полианилиновые пленки (которые можно получить не только химическим путем, но и при анодной поляризации металла) в кислотах обладают по отношению к нержавеющей стали пассивирующим действием. Впервые это было показано Де Берри, а затем подтверждено многими исследователями. Защитные пленки полианилинов получены также на алюминии, меди и титане [32].

Среди полимерных катионов заслуживают внимания также полиметилenguанидиний, $-(CH_2)_6 - NH - C(=NH^+) - NH)_n -$ и его соли, синтезированные и исследованные авторами работы [33]. При $n=10-100$ полиметилenguанидиний является сильным основанием и биоцидом, а его антикоррозионные свойства сильно зависят от природы противоиона. Фосфат полиметилenguанидиния в смеси с небольшими добавками нитрита натрия и буры хорошо защищает сталь против солеотложения. Соль полиметилenguанидиния с ОЭДФ обладает как защитными, так и технологическими свойствами, необходимыми для применения в

охлаждающих системах нефтеперерабатывающих заводов. Томин с соавторами [33] также сообщил о высоких защитных свойствах полимера, синтезированного реакцией гексаметилендиамина с фосфорной кислотой и мочевиной в присутствии глицерина.

Другой группой ингибиторов этого класса являются не сами полимеры, а гидрофильные мономеры, способные полимеризоваться при адсорбции на поверхности металла. Следствием такой полимеризации может стать снижение растворимости адсорбционного слоя, рост защитного эффекта и необратимость адсорбции. Примерами таких соединений являются производные ацетилена, известные уже с 1940-х годов как ингибиторы коррозии стали в кислотах. Краткий обзор механизма действия этих ингибиторов, начиная с первых опытов с железным порошком, показавших, что ингибирование коррозии в HCl самым ацетиленом вызвано образованием гидрофобной пленки продукта реакции гидрирования и полимеризации, дан в работе [34].

Использование композиции с неорганическими ингибиторами. Известны композиции уротропина с KI и NaNO_2 . Однако, их применение ограничено в связи с высокой восстановительной способностью ионов I и NO_2^- . Кроме того, защитная концентрация NaNO_2 сильно зависит от pH раствора, температуры, содержания ионов Cl^- и SO_4^{2-} . Хорошими защитными свойствами обладают хроматы, силикаты, фосфаты и разработка и применение композиций с их использованием сдерживается высокой токсичностью хроматов, низкой стабильностью силикатов и фосфатов в водном растворе [35].

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что азотсодержащие соединения замедляют коррозионный процесс даже в случае прокорродированных поверхностей. Это показывает перспективность использования данных соединений в создании

антикоррозионных ингибиторов. В настоящее время в нашей Республике не производятся ингибиторы коррозии металлов, в страну импортируются и потребность в них огромна, особенно в химической, электрохимической, нефте-химической, газовой промышленности, в сетях водоснабжения и циркулирующих водах. В связи с этим, разработка различных органических ингибиторов коррозии металлов является очень актуальной проблемой. Поэтому целью настоящей выпускной работы было создание органических, олигомерных аминоксодержащих ингибиторов, являющихся новым классом соединений эффективной ингибиторной защиты металлов от коррозии и исследование механизма ингибирования коррозии металлов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Объекты исследования

Объектами исследования явились органические и олигомерные соли на основе amino-, фосфорсодержащих соединений. Исследования коррозионного поведения стали (Ст.3) проводили на образцах в форме пластин. Действие солевой среды и ингибиторов на коррозионное поведение стальных (Ст.3) образцов определяли методами поляризационного сопротивления и гравиметрическим по убыли массы образца после коррозионных испытаний. Были исследованы электрохимическим методом ингибиторы и на прокорродировавшей стальной поверхности.

Были использованы следующие органические соединения:

Гексаметилендиамин перекристаллизовано из бензола. Растворяется в воде, этиловом спирте, эфире и бензоле. $T_{пл}=40-43^{\circ}\text{C}$, $T_{к}=205^{\circ}\text{C}$. Ингибиторы коррозии (**ИК-1**).



Получение фосфата гексаметилендиаминного аддукта. Ингибиторы коррозии (**ИК-2**).

Получение гексаметилендиамин-формальдегидного олигомера. Ингибиторы коррозии (**ИК-3**).

Получение солей фосфат диметилгексаметилендиамина. Ингибиторы коррозии (**ИК-4**).

Реакция взаимодействия гексаметилендиамина ортофосфорной кислотой с мочевиной и глицерином. Ингибиторы коррозии (**ИК-5**).

2.2. Методы исследования коррозии

2.2.1. Метод поляризационного сопротивления

Измеритель скорости коррозии Р-5035И предназначен для определения скорости электрохимической коррозии металлов в солевых средах путем измерения поляризационного сопротивления двухэлектродного коррозионного датчика на постоянном токе. Измеритель заменяет используемый в коррозионной практике гравиметрический метод, что позволяет резко сократить время измерения и ввести экспресс методы коррозионных испытаний, резко повышая производительность труда.

Измеритель предназначен для работы в закрытых помещениях при температурах окружающего воздуха от 20 до 35 °С и относительной влажности до 80 %. Прибор измеряет поляризационное сопротивление в диапазоне от 5 до 5000 Ом в трех диапазонах:

- 1) 5-50 Ом; 2) 50-500 Ом; 3) 500-5000 Ом.

Измеритель компенсирует:

- 1) сопротивление раствора в диапазоне от 50 до 2000 Ом на трех поддиапазонах: 0-20 Ом, 0-200 Ом, 0-2000 Ом на частоте 20 кГц. Эквивалентная емкость двойного слоя границы раздела электрод - электролит должна быть в пределах 50-100 мкф. д.;

- 2) начальную ЭДС коррозионного датчика в пределах от 0 до 30 мВ.

Значение напряжения постоянного тока при измерении поляризационного сопротивления и амплитуда напряжения переменного тока при компенсации сопротивления раствора на коррозионном датчике не превышает 10 мВ в момент равновесия в измерительной цепи.

Уравновешивание измерителя производится вручную по показаниям встроенного нуль-индикатора. Измеритель допускает возможность

измерения полярности постоянного поляризующего напряжения без отклонения коррозионного датчика.

Питание измерителя осуществляется от встроенных элементов 373 ГОСТ 12333-74 или аналогичных, состоящих из изолированных источников.

Скорость коррозии зонда из 20 исследуемых растворов рассчитывали по формуле: (1)

$$i_c = \frac{P * n * 26,8}{S * \tau * A}; \text{ г * А/см}^2 \quad (1), \text{ где:}$$

P- убыль в весе электрода, г; n- валентность металла; 26,8- число Фарадея; S-площадь электрода, см²; τ- время испытания, ч; A- атомная масса металла.

Коэффициент торможения рассчитывали по уравнению $\gamma = \frac{i_c}{i_c}$ (2);

степень защиты по уравнению $Z = \frac{i_c - i_c}{i_c} 100\%$ (3), где

i_c и i_c –токи коррозии соответственно в отсутствии и присутствии ингибитора.

Исследования проведены в фоновых растворах состава 3% NaCl + 5% Na₂CO₃ (Ф-1) (РН=8,6) при различных температурах. Растворы готовили из реактивов марки «х.ч.» на дистилляте. Электроды изготовлены из Ст.3 состава, %: Fe=98,36; C=0,20; Mn=0,50; Si=0,15; P=0,04; S=0,05; Cr=0,30; Ni=0,20; Cu=0,20.

2.2.2. Гравиметрический метод

Также были проведены экспериментальные работы по определению скорости коррозии рабочего электрода в солевых средах в присутствии исследованных ингибиторов при их различных концентрациях и соотношениях в определенном температурном интервале гравиметрическим методом. После выдержки образцов в течение 15 суток продукты коррозии удаляли скальпелем и гравиметрическим определяли скорость коррозии (K) и коррозионные потери (X), относящиеся к холостому опыту (коррозия в без ингибиторном растворе):

$$K = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 10000}{S \cdot \tau_1} [\text{г} / \text{м}^2 \cdot \text{сут}] \quad (4)$$

$$X = \frac{K_{\text{изг.}}}{K_0} \cdot 100, \quad Z = 100 - X, \% \quad (5),$$

где: m_1 -масса металлической пластины до выдержки, г: m_2 -масса металлической пластины после выдержки, г: S -площадь металлической пластины, м^2 : τ_1 -время выдержки, сут.

3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения поляризационного сопротивления в исследуемых растворах (таблица 1-2) представлены на рисунках 1,2, где в качестве примера приведены результаты измерений поляризационного сопротивления стального зонда в различных фоновых средах, а также в присутствии органических ингибиторов на основе аминокислотных соединений:

Из рис. 1,2 видно, что введение в фоновый раствор ингибиторов увеличивает поляризационное сопротивление, а при введении органических ингибиторов (ИК-3), (ИК-4) наблюдается еще большее увеличение поляризационного сопротивления стального зонда. Такой результат указывает на резкое торможение электрохимического процесса и позволяет получить предварительные результаты об эффективности тех или иных ингибиторов.

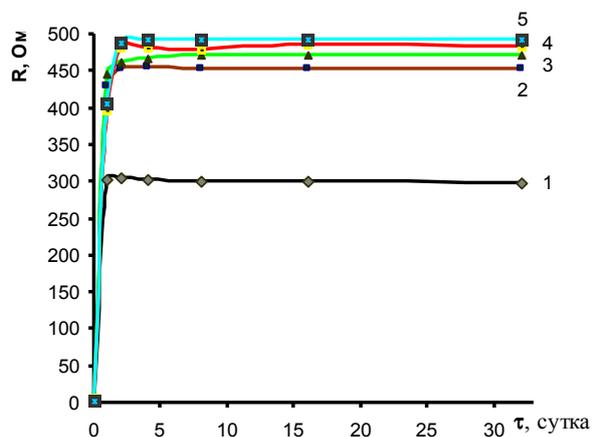


Рис. 1. Кривые поляризационного сопротивления стального электрода в фоновом растворе Ф-1 (1); в присутствии 20 мг/л растворов ингибиторов: ИК-1 (2); ИК-2 (3); ИК-3 (4); ИК-4 (5); $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$

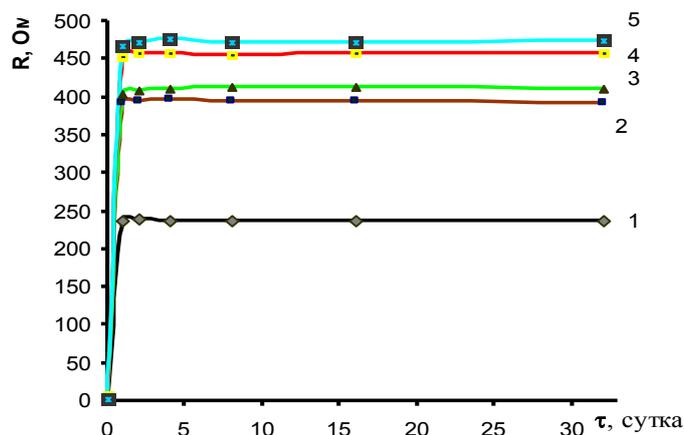


Рис. 2. Кривые поляризационного сопротивления стального электрода в фоновом растворе Ф-1 (1); в присутствии 30 мг/л растворов ингибиторов: ИК-2 (2); ИК-3 (3); ИК-4 (4); ИК-5 (5); $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$

Результаты расчетов значений коэффициента торможения (γ) и степени защиты (Z) приведены в таблице 1, откуда видно, что наиболее значительные результаты получены в присутствии 20 мг/л растворов ИК-1 (2); ИК-2 (3); ИК-3 (4); ИК-4 (5); $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (табл. 1). Установлено, что среди синтезированных соединений имеются эффективные ингибиторы коррозии стали в нейтральных средах, причем наиболее эффективны ингибиторы ИК-2 (2); ИК-3 (3); ИК-4 (4); ИК-5 (5); $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (табл. 2).

Таблица 1

Зависимость поляризационного сопротивления и скорости коррозии образцов в фоновом растворе (Ф-1) и в присутствии ИК-2 и ИК-4; T=25 °C

τ , час	R_n , Ом/см ² в среде фона (Ф-1) (РН=8,6)	i_c , ч*А/см ²	R_n , Ом/см ² в среде фона (Ф-1); и в присутствии 20 мг/л ИК- 2	i_c , ч*А/см ²	γ	Z, %
24	280	18,32	460	0,86	7,72	92,28
48	275	8,29	500	0,38	7,50	92,50
96	273	5,57	520	0,28	6,83	93,17
192	270	2,62	508	0,14	5,89	94,11
384	265	1,47	502	0,07	5,99	94,01
τ , суто к	R_n , Ом/см ² в среде фона (Ф-1) (РН=8,6)	i_c , ч*А/см ²	R_n , Ом/см ² в среде фона (Ф-1); и в присутствии 20 мг/л ИК-4	i_c , ч*А/см ²	γ	Z, %
24	302	17,80	537	0,61	4,48	94,52
48	303	7,43	573	0,28	4,69	95,31
96	301	4,29	566	0,16	4,67	94,33
192	301	1,75	562	0,06	4,55	95,45
384	297	1,05	555	0,04	3,65	95,35

Таблица 2

Зависимость поляризационного сопротивления и скорости коррозии образцов в фоновом растворе (Ф-2) и в присутствии ИК- 2 и ИК-4;

T=80 °C

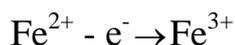
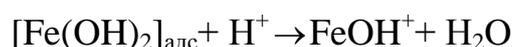
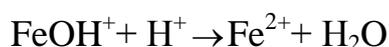
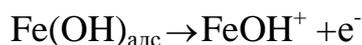
τ, час	R _n , Ом/см ² в среде фона (Ф-1) PH=8,6	i _c , ч*А/см ²	R _n , Ом/см ² в среде фона (Ф-1); и в присутствии 30 мг/л ИК-3	i _c , ч*А/см ²	γ	Z, %
24	240	18,32	485	0,64	8,62	94,51
48	238	8,28	593	0,29	8,54	94,52
96	238	5,57	592	0,18	9,27	94,62
192	236	2,62	588	0,08	9,22	94,62
384	237	2,45	572	0,05	9,21	94,65
τ, час	R _n , Ом/см ² в среде фона (Ф-1) PH=8,6	i _c , ч*А/см ²	R _n , Ом/см ² в среде фона (Ф-2); и в присутствии 20 мг/л ИК-5	i _c , ч*А/см ²	γ	Z, %
24	239	17,81	535	0,53	3,58	95,01
48	238	7,42	553	0,21	5,34	95,13
96	237	4,29	561	0,12	5,68	94,24
192	236	2,75	558	0,06	4,70	95,09
384	238	3,04	554	0,03	4,57	95,07

При изучении поляризационного сопротивления и поляризационных кривых была поставлена серия опытов с применением гравиметрического метода в различных средах, концентрациях, температурах в присутствии различных ингибиторов.

Основываясь на литературных данных и проведённых экспериментах можно утверждать, что предполагаемые реакции, вызывающие коррозию металла и его защиту, заключаются в следующем:

В этой схеме лимитирующие стадии 2 и 5, а промежуточным каталитическим комплексом является FeOH^+ .

Механизм Колотыркина –Флориановича:



Эта схема наиболее правдоподобна, т.к. в первой стадии участвуют молекулы H_2O , а не OH^- , что более вероятно для водных и кислых сред.

Синергетический эффект некоторых органических соединений связывают с образованием продуктов разложения, одним из которых является органический катион, а другим - анион. Сущность этого эффекта заключается в том, что в молекулу ингибитора вводят одну или две функциональные группы с гетероатомом, отличающихся по величине и знаку заряда от имеющихся в молекуле [33; 42].

При адсорбции такого вещества на металле часть его адсорбируется по одной группе (например, по амино – группе), а другая часть - по другой (например, по окси – группе). Это приводит к уменьшению сил отталкивания и образованию более плотной пленки ингибитора. По такому механизму действует, например, ингибитор фосфат гексаметилендиамина, высокая эффективность которого связана с внутримолекулярным синергизмом.

Таблица 3

Результаты гравиметрического определения степени защиты различных ингибиторов ($C_{инг.}=20$ мг/л) в разном фоновом растворе при 25 и 50 °С температурах

Ингибиторы	Температура, °С	360 часов			720 часов		
		K, г/(м ² сут)	γ	Z, %	K, г/(м ² сут)	γ	Z, %
Фон -1 (рН=8,6)	25	182,36	-	-	157,03	-	-
ИК-1		20,57	8,87	88,72	14,81	10,60	90,57
ИК-2		19,64	9,29	89,23	13,71	11,45	91,27
ИК -3		9,43	19,34	94,83	6,69	23,47	93,74
ИК-4		10,63	17,15	94,17	5,48	28,65	94,31
ИК-5		8,6	5,39	94,61	5,64	3,56	94,42
Фон -1 (рН=8,6)	50	216,06	-	-	170,64	-	-
ИК-1		26,95	8,02	87,53	18,06	9,56	89,54
ИК-2		22,80	9,48	89,45	14,40	11,99	91,66
ИК -3		10,44	20,70	91,12	7,20	23,98	92,23
ИК-4		9,55	20,49	93,21	6,34	27,25	94,39
ИК-5		8,44	10,72	93,46	7,20	23,98	94,55

Фосфат гексаметилендиамина действуют как смешанные ингибиторы на поверхности металла. Кроме того, они тормозят анодный процесс растворения из-за образования защитных пленок, представляющих собой труднорастворимые продукты взаимодействия ингибитора с ионами переходящего в раствор металла. Экспериментальные данные получены в фоновых растворах Ф-1. Также получены результаты определений коэффициента торможения (γ) и степени защиты (Z), определенных

гравиметрическим методом, которые приведены в таблицах 3,4. В результате проведенных исследований были выявлены наиболее эффективные ингибиторы: ИК- 3; ИК-4 введение которых позволило снизить коррозионную агрессивности Ф-1 и защитить Ст.3 от коррозионного разрушения на 96,33%. Оптимальная концентрация данных ингибиторов, при которой был достигнут удовлетворительный защитный эффект, составила 20 мг/л (табл. 3,4,5).

Таблица 4

Влияние продолжительности коррозионных испытаний на эффективность защиты углеродистой стали ингибитором ИК-5 при 25 и 50°С

Фоны	С _{инг} , мг/л	360 часов		720 часов	
		К, г/(м ² сут)	Z, %	К, г/(м ² сут)	Z, %
Фон -1 (рН=8,6) Т=25°С	0	57,31	-	49,24	-
	10	5,66	90,12	4,29	91,27
	20	3,00	94,76	2,06	94,80
	30	2,79	94,13	1,97	94,98
	40	2,62	94,42	1,80	94,34
	50	2,36	94,87	1,61	93,73
Фон -1 (рН=8,6) Т=50°С	0	117,27	-	94,83	-
	10	14,27	87,83	11,34	88,04
	20	10,49	91,05	7,24	92,36
	30	9,59	91,82	5,77	93,91
	40	8,52	92,63	5,95	93,72
	50	7,77	93,37	5,65	93,04

Таблица 5

Влияние продолжительности коррозионных испытаний на эффективность защиты углеродистой стали ингибитором ИК-4 при 25 и 50⁰С

Фоны	С _{инг} , мг/л	360 часов		720 часов	
		К, г/(м ² сут)	Z, %	К, г/(м ² сут)	Z, %
Водопроводная вода (рН=8,6) Т=25 ⁰ С	0	64,72	-	52,63	-
	10	10,89	83,16	6,93	86,82
	20	5,58	91,37	3,61	93,14
	30	5,26	91,86	3,17	93,97
	40	5,03	92,22	3,14	92,03
	50	4,95	92,34	2,78	92,71
(рН=8,6) Т=50 ⁰ С	0	131,73	-	103,07	-
	10	20,73	84,26	15,46	85,14
	20	16,92	87,15	8,50	91,75
	30	13,08	90,07	8,26	91,98
	40	12,65	90,39	7,69	92,53
	50	10,87	91,75	7,27	92,94

Установлено, что среди соединений имеются эффективные ингибиторы коррозии в водных средах, причем наиболее эффективен ингибитор ИК-4 [38].

В работе [36; 41] показано, что при разработке ингибиторов коррозии значительное внимание уделяется поиску и применению сырья, содержащего переходные металлы или комплексы на их основе, а также соединений, способных при введении в агрессивную среду образовывать подобные комплексы при взаимодействии с переходными металлами,

которые присутствуют в электролите или на поверхности защищаемого металла. Это обусловлено тем, что такие соединения и комплексы обладают повышенной способностью к взаимодействию с металлической поверхностью и активными частицами коррозионных сред, вследствие чего при правильном подборе рецептуры ингибитора может быть обеспечена его высокая адсорбционная активность и склонность к снижению или блокированию тех функций частиц среды, которые вызывают коррозию металла.

В растворах ингибиторы, содержащие COO^- и $-\text{NH}_2$, также могут адсорбироваться на поверхности стали. В целом можно ожидать, что электронодонорные молекулы с меньшим потенциалом ионизации, большим отрицательным зарядом на атоме азота активно центра и более положительным зарядом на атоме водорода в протонированной форме должны быть лучшими ингибиторами благодаря образованию сильных координационных или водородных связей с металлической поверхностью.

Проведены исследования по определению действия ингибиторов и поиску их наиболее эффективных смесей. Результаты получены для смеси ингибиторов, относящихся к одной реакционной серии, при их постоянной суммарной концентрации. Чтобы оптимизировать состав ингибиторных смесей необходимо установить все причины отклонения их действия от «аддитивности». Для этого требуются дополнительные исследования и в первую очередь по совместной адсорбции компонентов смесей на поверхности металла [38]. В связи с этим заслуживают внимания эффекты взаимного усиления ингибирующего действия и адсорбции анионов.

Для установления характера локализации молекул ингибиторов коррозии на поверхности стали был использован метод микроскопии.

В аминокислотах ингибиторах адсорбция фосфат гексаметилендиамина возможна через азот аминогруппы, имеющий пару электронов [35-39]. Углеводородные радикалы, обладающие гидрофобными свойствами, ориентированы в сторону агрессивной среды, отталкивают молекулы воды и коррозионно-активные частицы с поверхности металла, а также дополнительно экранируют и тем самым усиливают ее блокировку. Роль фосфатов можно объяснить, что они образуют на поверхности металла тонкие фосфатные слои, в состав которых входят ионы защищенного металла. Фосфаты более эффективны с точки зрения образования нерастворимых комплексов.

Результаты испытаний показали, в присутствии ингибитора состав исследуемого металла изменяется вследствие его поверхностной адсорбции. Состав металла обогащается фосфором или вновь появляются в случае меди, алюминия и стали. В результате адсорбции ингибитора скорость коррозии резко уменьшается до 30-40 раз.

Еще очень мало известно, о природе химической связи ингибитор-металл, поэтому среди исследователей нет единой точки зрения на механизм синергетического эффекта.

Таким образом, исследуемые ингибиторы показали высокую эффективность замедления процесса растворения стали в разных средах. Отличительными свойствами данных ингибиторов является низкая оптимальная концентрация, дешевизна, универсальность и нетоксичность. Наиболее вероятным механизмом защитного действия органических ингибиторов заключается в образовании малорастворимых соединений с ионами железа с последующей адсорбцией органического компонента на образовавшуюся пленку, приводящей к замедлению роста пленки и вследствие этого уменьшению ее пористости, толщины и увеличению защитных свойств.

3.1. МОЛЕКУЛЯРНО - ДИНАМИЧЕСКИЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЕДИНЕНИЙ

Квантово-химические характеристики позволяют дать объяснение любым экспериментальным данным о реакционной способности и физико-химических свойств органических соединений.

Однако, для реализации этих возможностей необходимо иметь мощные электронно-вычислительные машины и современные пакеты программ. Благодаря быстрому развитию за последние годы квантовой химии были разработаны достаточно эффективные полуэмпирические и не эмпирические варианты метода изучения квантово-химических характеристик молекул, представляющих интерес, особенно физической химии. С их помощью можно установить определяющие факторы, направление и относительный выход продуктов взаимодействием, а также получить информацию, недоступную для эксперимента. В большинстве прикладных квантово-химических работ приходится вычислять геометрию органических соединений и их композиций.

Исходя из этого, были исследованы электронная плотность и распределение зарядов в молекулах соединений: (ингибиторы коррозии металлов) фосфат диметилгексаметилендиамина и определены ее 3D структуры полуэмпирическим квантово-химическим методом MNDO.

В качестве примера приведены результаты изучения геометрии и электронного строения, а также 3D структуры фосфата гексаметилендиамина. Данная молекула за счет этого может проявлять электрон донорные свойства к электроноакцепторным группам, которые образуют комплексы (рис. 3. а, б, с).

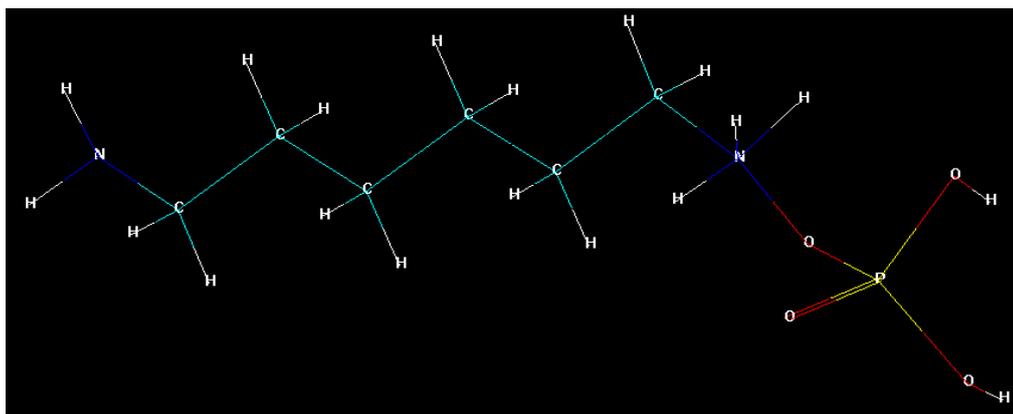


Рис.3. (а) Структура молекулы и распределение элементного состава фосфатагексаметилендиамина

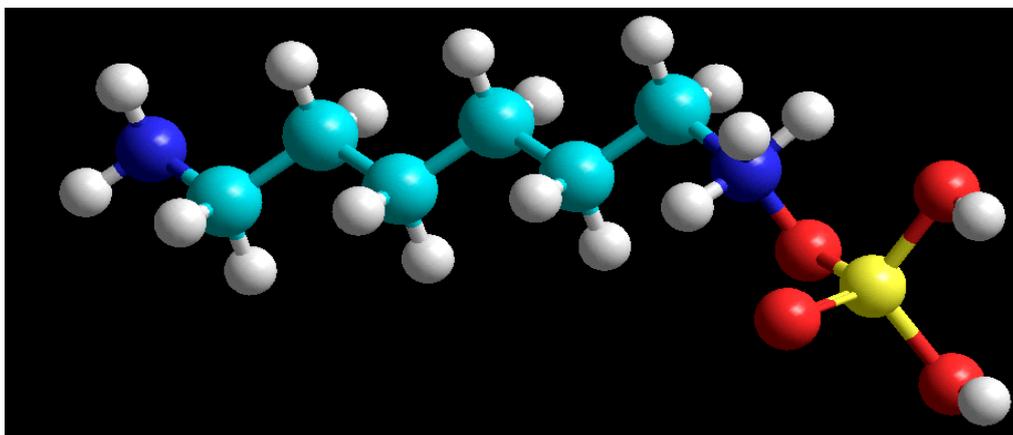


Рис.3. (б) Шаро - стержневая модель фосфатагексаметилендиамина

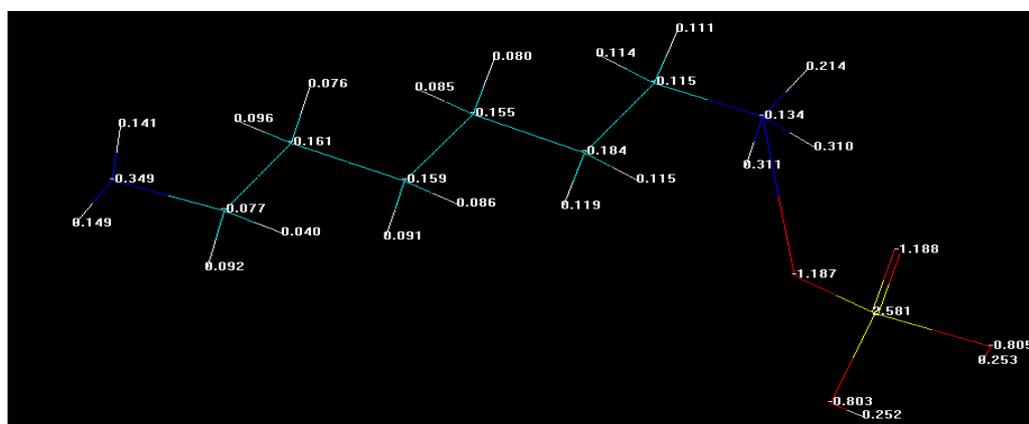


Рис. 3. (с) Структура молекулы и распределение электронной

плотности в фосфатгексаметилендиамина

В следующем примере приведены результаты изучения геометрии и электронного строения, а также 3D структуры фосфат диметилгексаметилендиамина. Данная молекула за счет этого может проявлять электрон донорные свойства к электроноакцепторным группам (рис. 4. а,б.).



Рис.4. (а). Структура молекулы и распределение электронной плотности в фосфат диметилгексаметилендиамина

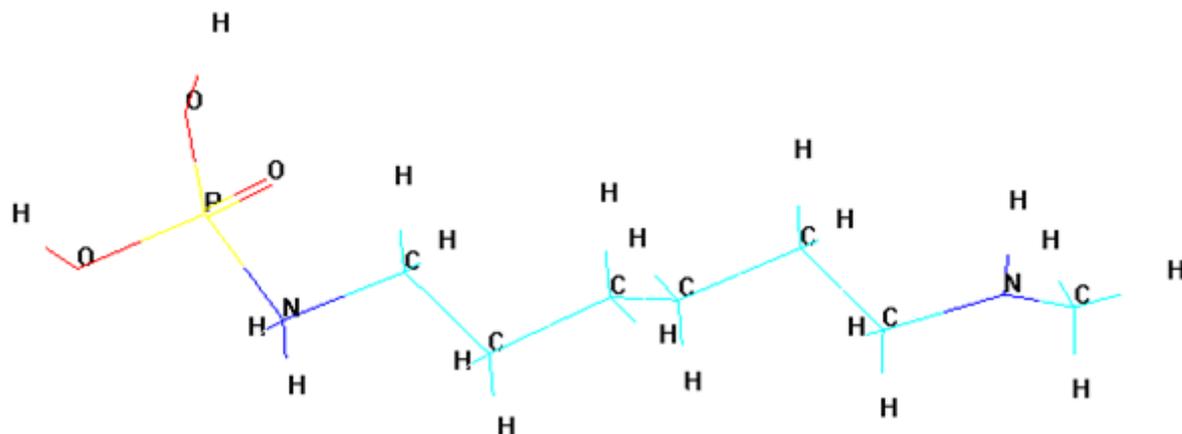


Рис. 4. (б) Структура молекулы и распределение элементного состава в фосфат диметилгексаметилендиамина

Данная молекула имеет кислотные свойства и при диссоциации образует протоны и комплексные анионы, и при коррозии металлической поверхности образует соединения (их накрывает) с положительно заряженными атомами металлов (в основном с железом).

3.2. ИК спектры соединений на основе гексаметилендиамина

Для качественной характеристики реакций был использован метод ИК-спектроскопии. Были сняты ИК - спектры гексаметилендиамина при 3340 см^{-1} появляются аминные группы, также при интервале $2928-2855 \text{ см}^{-1}$ обусловлены $-\text{CH}_2$ группы, при 1578 расположены аминные группы обменивается при полосах $1480-1394 \text{ см}^{-1}$ ассиметричной (C-N) групп и полосы в области $824-727 \text{ см}^{-1}$ расположены СН группы.

Важным фактором, влияющим на эффективность ингибиторов, является пространственная конфигурация их молекул, определяющая площадь ингибированной поверхности металлов. Защита металлов от коррозии ингибиторами, как было показано, часто связана с химической адсорбцией, включающей изменение заряда адсорбирующегося вещества и перенос заряда с одной фазы на другую. Поэтому особое значение приобретает молекулярная структура ингибиторов.

ИК-спектре фосфата гексаметилендиаминного аддукта (ИК-2) обнаруживается полосы поглощения в интервале (KBr, ν , см^{-1}): $3345-3210$ ($-\text{NH}_2$), $2935-2862$ ($-\text{CH}_2-$), 1393 (C-N), 674 (P-C).

(ИК-4) обнаруживается полосы поглощения в интервале (KBr, ν , см^{-1}): 3338 ($-\text{NH}_2$), $2944-2857$ ($-\text{CH}_2-$), 1396 (C-N), 650 (P-C).

Углеводородные радикалы, обладающие гидрофобными свойствами, ориентированы в сторону агрессивной среды, отталкивают молекулы воды и коррозионно-активные частицы с поверхности металла, а также дополнительно экранируют и тем самым усиливают ее блокировку.

Роль фосфатов можно объяснить, что они образуют на поверхности металла тонкие фосфатные слои, в состав которых входят ионы защищенного металла. Фосфатные соединения более эффективны в связи с образованием нерастворимых комплексов [40;43].

Строение синтезированных соединений (ИК-5) подтверждено ИК-спектральными данными и появляются новые полосы поглощения при 3345-3210 см^{-1} относящиеся к аминным группам, в интервале 2935-2862 см^{-1} $-\text{CH}_2-$ группы, 1664-1627 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями групп $-\text{C}=\text{O}$, полосы ассиметричные C-N расположены 1393 см^{-1} , новые полосы поглощения в интервале 674 см^{-1} относящиеся (P-C). Полосы в области 538 см^{-1} проявляются (NNN) групп.

Полученные ИК спектры и показывают, что длина цепи алкильного радикала в структуре соединения оказывает заметное влияние на его ингибирующую эффективность. И играет важную роль в смачивающей фазе при образовании защитной пленки, что согласуется с правилом адсорбции: уменьшается растворимость соединений в воде при увеличении длины цепи [41;42].

Пока очень мало известно о природе химической связи ингибитор-металл, поэтому среди исследователей нет единой точки зрения на механизм синергетического эффекта. Заряд поверхности металла более отрицателен и облегчает адсорбцию положительно заряженных органических катионов. Эффект синергизма при этом объясняют образованием ковалентной связи между неионизированной молекулой ингибитора. При адсорбции возникают электростатические силы притяжения между разными ионами, которые уплотняют пленку.

Таким образом, наиболее вероятный механизм защитного действия ингибиторами заключается в образовании малорастворимых соединений с ионами железа с последующей адсорбцией органического компонента на

образовавшуюся пленку, приводящей к замедлению ее роста и вследствие этого уменьшению ее пористости, толщины и увеличению защитных свойств

ВЫВОДЫ

1. Определено эффективные, безопасные и экономически целесообразные ингибиторы коррозии органического и олигомерного типа на основе гексаметилендиамина.

2. На основе проведенных электрохимических, коррозионных, гравиметрических исследований и определения таких параметров, как ток коррозии, скорость коррозии, степень защиты, были установлены состав ингибирующих композиций и определена оптимальная температура и концентрация.

3. Наиболее вероятный механизм защитного действия разработанных ингибиторов, заключается в образовании малорастворимых соединений с ионами железа и последующей адсорбции органического компонента на образовавшийся слой, приводящей к замедлению его роста и, вследствие этого, уменьшению его пористости, толщины и увеличению ее защитных свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаврилов Н.Б. Высокоэффективные комплексные программы реагентной обработки оборотных охлаждающих циклов на основе отечественных реагентов // Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования: Доклады, тезисы конференции.- М., 2003.-С.49-54.
2. Вагапов Р.К., Игошин Р.В., Кузнецов Ю.И., Цирюльникова Н.Б // Практика противокоррозионной защиты.2009. №3. (53) .-С.19-26.
3. Гликштерн М.В. Летучие ингибиторы коррозии// 2017. Новосибирск. «ООО Упаксервис» –С. 17-20.
4. Хайдарова Г.Р. Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа. 2003. – 305 с.
5. Ибрагимов Н.Г., Хафизов А.Р., Шайдаков В.В. Осложнения в нефтедобыче. – Уфа: ООО Изд-во научно-технической литературы «Монография», 2003. – 302 с.
6. Подопригора А.А. Исследование коррозионного разрушения поверхностей нефтепроводов после длительной эксплуатации // Вестник Югорского государственного университета. – 2011. – Вып. 4 (23). – С. 105-112.
7. Сучков Б.М. Добыча нефти из карбонатных коллекторов. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. – 64 с
8. ЗСучков Б.М. Добыча нефти из карбонатных коллекторов. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. – 64 с
9. Давлетшина Л.Ф., Магадов М.А., Силин М.А. Кислотная обработка нагнетательных скважин. Старые проблемы – новые решения // Территория Нефтегаз. – 2009. – № 3

10. Борисов Д.Н. Четвертичные аммониевые соединения на основе нефтехимического сырья: α -олефинов и оксиэтилированных нонилфенолов: дисс. канд. техн. наук. – Казань, 2008. – 195с.
11. Нелюбина Ю. В., Газиева Г. А., Баранов В. В., Беляков П. А., Чижов А. О., Лысенко К. А., Кравченко А. Н. Синтез, строение и распределение электронной плотности в кристалле 4,5-дигидроксиимидазолидин-2-тионов // ИАН. Серия химическая. – 2009. – № 7. – С. 1315–1322.
12. Бахвалов Г. Т. Защита металлов от коррозии. – М.: Металлургия, 1964. – 310 с.
13. Исламутдинова А. А. Гайдукова И.В. Получение и защитные свойства ингибиторов коррозии на основе бор-, азотсодержащих соединений. В мире научных открытий. 2010. № 4-6. С. 23-24.
14. Исламутдинова А.А., Евдокимова А.С., Гайдукова И.В., Калимуллин Л.И. «Защитные свойства ингибиторов коррозии на основе азотсодержащих и бор, азотсодержащих соединений» Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2010. № 8. С. 33-35.
15. Набутовский, З.А., Антонов, А.Г. «Проблемы коррозии и ингибиторной защиты на месторождениях природного газа» «Практика противокоррозионной защиты». – 2000. – № 3(17). – С. 53–59.
16. Талалай А.В., Шукайло Б.Н., Коломиец Л.В. Стабилизационная обработка оборотной и теплофикационной воды и удаление отложений с поверхностей нагрева и охлаждения // Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования // Докл., тез. Конф. –М., 2003. – С. 55-56.
17. Килимник А. Б., Гладышева И.В. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии // Учебное пособие. – Тамбов. 2008. 80 с.

18. Юсубов Н.Н., Мамедова З.А., Гасымов Р.А., Алиева Э.Ч. Исследование технической смеси продуктов этилирования и аминометилирования алкенилфенолов в качестве ингибиторов кислотной коррозии // Химия и хим. техн. –Иваново, 2006. -№ 2 (49). -С. 95-97.
19. Ушаков Г.В, Солодов Г.А., Мочальников С.В. Разработка ингибитора процессов отложений солей жесткости и коррозии в водных средах на основе органического фосфоната для систем оборотного водоснабжения предприятий химической и коксохимической промышленности. // Известия Томского политехнического университета. -2007.-Т.310.-№1.- С. 144-147.
20. Писаненко Д.А., Погребова И.С. Синтез и антикоррозионные свойства четвертичных аммониевых солей на основе 2-ацетилаллилхлорида // Журн. приклад. хим. –М. 2002. -№ 8 (75). -С. 1274-1277.
21. Таныгина Е. Д., Локтионов Н.В., Привалова А.Ю.Защитное действие алифатических аминов как функций природы неполярного растворителя // «Проблемы и защита металлов» Сб. науч. работ. -Тамбов, -2007. -С. 209-215.
22. Кашковский Р.В., Кузнецов Ю.И. Ингибирование сероводородной коррозии стали летучими аминами // «Физикохимия-2009» Московская конф. – конкурс молодых учёных, аспирантов и студентов. 1-4 декабря 2009 г. –С. 111.
23. Цыганкова Л.Е., Косьяненко Е.С. Изучение влияния ингибитора коррозии на закономерности катодного выделения и диффузии водорода в сталь в кислых сульфатных растворах // «Проблемы коррозии и защиты металлов» Сб. науч. работ. –Тамбов, 2007. –С. 52-69.

24. Плетнев М.А., Захарев А.И., Решетников С.М. Влияние алифатических аминов на коррозию стали в нейтральных средах // Вестник Удмуртского университета. Физика и химия. -2008. -№ 2. – С.12-17.
25. Таджиходжаев З.А. Эффективное использование внетехнологического сырья производств при получении ингибирующих композиций. Журн. приклад. хим. –М. 2003. -№ 3 (76). -С. 411-413.
26. Маклецов В.Г. Исследование ингибирующего действия ПАВ при кислотной коррозии фанмета // Вестник Удмуртского университета. Физика и химия. -2010. -№.2. –С.3-10.
27. Медовой О.В., Морозов С.М., Индейкин Е.А. Антикоррозионные пигменты на основе комплексов гексаметилентетрамина с перхлоратами некоторых лантаноидов // Лакокрасочные материалы и их применение. –М. 2005. -№ 3. -С. 3-6.
28. Цыганкова Л.Е., Румянцев Ф.А. Ингибирование коррозии меди оксиэтилированными аминами // «Проблемы коррозии и защиты металлов» Сб. науч. работ. – Тамбов, 2007. –С. 200-208.
29. Агрес Э.М. Прогнозирование эффективности летучих ингибиторов атмосферной коррозии // Журн. приклад. хим. –М. 1993. -№ 5 (66). -С. 1044-1047.
30. Холиков А.Ж., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С. Защита углеродистой стали от коррозии ингибиторами полимерного типа // Энциклопедия инженера-химика. –М. -2008. -№5. –С. 32-36.
31. Шель Н.В., Четырина О.Г. Защита латуни от коррозии масляными композициями в атмосфере, содержащей SO₂ // Конденсированные среды и межфазные границы. -Тамбов, -2009. -№ 1 (11). –С 73-77.
32. Волошин В.Ф., Скопенко В.С., Волошина В.В. Ингибирование электрохимической коррозии и защита окружающей среды // Вестник

- Приднепровской государственной академии строительства и архитектуры. –Днепропетровск. -2009. -№3. –С. 17-20.
33. Толстых Л.И., Давлетшина Л.Ф., Ефанова О.Ю. Производство ингибиторов коррозии для нефтегазодобыче на основе четвертичных аммонийных и пиридиниевых солей // Мет. Указ. для курс. и дип. проект. М: 2008. РГУ Нефти и Газа им. И.М. Губкина, -31 с.
34. Иванов Е.С., Иванов С.С. Ингибиторы коррозии металлов. –М.: Знание, 1980. -240 с.
35. Угрюмов О.В., Варнавская О.А., Хлебников В.Н., Иванов В.А., Васюков С.И., Романов Г.В., Ившин Я.В., Кайдриков Р.А., Харлампиди Х.Э., Шакиров Ф.Ш. Ингибиторы коррозии марки СНПХ 2: ингибитор на основе фосфор-, азотсодержащих соединений для защиты нефтепромыслового оборудования // Защита металлов. – Москва, 2007. - № 1 (43). –С. 94-102.
36. Эшмаматова Н.Б., Холиқов А.Ж, Акбаров Х.И. Синтез и антикоррозионные свойства олигомерных солей на основе органических аминов и фосфорной кислоты// Респ. научно-техн. конф. «Новые композиционные материалы на основе органических и неорганических ингредиентов» Ташкент, 2012. –С.36-38.
37. Eshmamatova N.B. Protection of carbon steel from corrosion by high – effective oligomeric inhibitors// 51-th International Scientific conference МНСК-2013. Novosibirsk, 2013. –P. 59.
38. Эшмаматова Н.Б., Акбаров Х.И., Холиқова А.Ж., Раббимкулова Ш.Б. Исследование аминсодержащих ингибиторов коррозии в агрессивных средах//“Ишлаб чиқариш корхоналарининг долзарб муаммоларини ечишда инновацион технологияларнинг аҳамияти” “Респ. илмий-техн. анжуман” Қарши, 2013. –С. 216-217.

39. Эшмаматова Н.Б. Разработка композиции ингибиторов коррозии металлов с использованием аминоксодержащих реагентов//“Экологик мувозанатни сақлаш, чиқиндисиз технология ишлаб чиқиш ва барқарор ривожланишда таълим-тарбия муаммолари ва истиқболлари” – Нукус, 2013. -С. 206-207.
40. Эшмаматова Н.Б. Акбаров Х.И., Ниёзметов А.Р. Ингибирующие свойства органических солей для металлических конструкций//«Кимё факультети профессор –ўқитувчилари ва ёш олимларининг илмий – амалий конференцияси материаллари». –Тошкент, 2013. –С.77-78.
41. Эшмаматова Н.Б., Акбаров Х.И., Ниёзметов А.Р., Холиков А.Ж., Бердимуродов Э.Т. Разработка ингибирующих соединений для циркуляционных водных систем//«Кимё факультети профессор – ўқитувчилари ва ёш олимларининг илмий –амалий конференцияси материаллари».- Тошкент, 2013. –С. 74-75.
42. Эшмаматова Н.Б., Х.И. Акбаров, Холмуродова Б., Рахимбердиева Д., Бобомуротова Г. Защитная эффективность пленок на основе органических олигомерных противокоррозионных ингибиторов // Композиционные материалы. –№ 1. Ташкент, 2015. -С. 67-71.
43. Эшмаматова Н.Б., Акбаров Х.И. Квантово-химические характеристики органических противокоррозионных ингибиторов // Кимёвий технология, назорат ва бошқарув. Ташкент, 2017. -С. 17-21.
44. Эшмаматова Н.Б, Акбаров Х.И., Абдираимова К.М., Нурманова И.М., Умруллаева Ў.Б. Физико-химические характеристики олигомерных противокоррозионных ингибиторов // Композиционные материалы. Ташкент, 2017. -С. 19-23.