

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

КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Направление 5140500-Химия

ХУДОЙБЕРДИЕВ ИСМОИЛ ХУСАН ЎҒЛИ

«Ингибиторы коррозии на основе олигомеров мочевины и
фосфорсодержащих соединений»

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

ХУДОЙБЕРДИЕВ ИСМОИЛ ХУСАН ЎҒЛИ

«Мочевина олигомерлари ва фосфор тутган бирикмалар
асосидаги коррозия ингибиторлари» мавзусидаги

БИТИРУВ МАЛАКАВИЙ ИШИ

Илмий раҳбар:
к.ф.д., доц. Эшмаматова Н.Б.

ТОШКЕНТ – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ.	4
1.1. Защита металлов от коррозии	7
1.2. Защита металлов от коррозии ингибиторами для нефтяных и водных сред	14
ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	24
2.1. Объекты исследования	24
2.2. Гравиметрический метод	28
2.3. Молекулярно-динамические и квантово-химические характеристики соединений	29
ГЛАВА III. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	32
3.1. Рентгеноструктурный анализ	32
3.2. ИК спектр и механизм действия аминосодержащих соединений на основе мочевины	36
3.3. Результаты полученные гравиметрическим методом и их обсуждение	40
ВЫВОДЫ	51
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	52
ПРИЛОЖЕНИЕ	58

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.

Защита металлов от коррозии ингибиторами связана с химической адсорбцией, включающей изменение заряда адсорбирующегося вещества и перенос заряда с одной фазы на другую. Поэтому особое значение приобретает молекулярная структура ингибиторов. Электронная плотность на атомах функциональных групп, являющихся реакционными центрами, влияет на прочность адсорбционной связи. Кроме того, прочность связи зависит и от свойств металла, а также поляризуемости функциональных групп. Для предотвращения коррозии металлов в открытых циркуляционных системах охлаждения и нагрева воды используют ингибиторы, содержащие фосфаты, нитриты или нитраты щелочных металлов. Высокая загрязненность окружающей среды и ужесточение режимов эксплуатации технологического оборудования нефтегазовой отрасли приводят, в частности, к значительному ущербу от коррозии, который в масштабах промышленно развитых стран достигает 10% от совокупного национального дохода. При эксплуатации охлаждающих систем оборотного водоснабжения в беспродувочном режиме повышается кратность использования оборотных вод, вследствие чего происходит

увеличение их минерализации. В связи с этим актуальной является задача исследования особенностей электрохимического и коррозионного поведения конструкционных материалов в воде с повышенным содержанием солей и подбора способа их защиты от коррозии. Актуальной является задача более полного использования вторичных ресурсов, которую нужно рассматривать как составную часть глобальной проблемы охраны окружающей среды.

Солеотложение в котлах это неизбежный, прогрессирующий процесс. Зачастую хорошая подготовка питательной воды и контроль конденсата не могут полностью предотвратить образование накипи. Наличие отложений в котловом оборудовании вызывает проблемы, связанные с увеличением температуры стенок труб, а также уменьшением теплоотдачи, влекущие за собой увеличение стоимости энергии и потерю надёжности. В связи с этим актуальной является задача разработки ингибиторов, способах предотвращать солеотложение на нагревательных элементах паровых котлов, пароперегревателях, испарителях и др. теплообменных аппаратах, в которых происходит испарение или нагревание воды, содержащей те или иные соли.

Цель исследования. Создание новых высокоэффективных ингибиторов по предотвращению коррозии стали на основе азот-, фосфорсодержащих соединений и исследование механизма их действия.

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

Методы исследования. В работе использованы методы гравиметрии, квантовой химии, ИК спектроскопии а также рентгеноструктурный анализ.

Научная новизна. Новое научное направление защиты металлов ингибиторами органического типа на основе мочевины, 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. Защита металлов от коррозии

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 [1].

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 [2].

В системах охлаждения теплообменной аппаратуры часто наблюдается усиленная коррозия, вызванная главным образом агрессивными свойствами воды. Коррозия подвергается часто и гидравлические устройства, в которых вода выполняет функции рабочей жидкости, а также водопроводы. Агрессивные свойства воды сильно зависят от жесткости воды.

Увеличение коэффициента упаривания оборотной воды и применение для этой цели ингибиторов коррозии и солеотложение в системах оборотного водоснабжения с открытыми охлаждающими элементами (градирнями) связано с двумя негативными моментами. Первый это появление компонентов ингибитора в оборотной воде, выводимой из системы для стабилизации минерального состава оборотной воды. Эта вода называется продувочной и сбрасывается в ливневую канализацию промышленного предприятия. Второй негативный момент связан с выбросом капельной влаги в атмосферу промышленной площадки из градирен ВОЦ, следовательно, с дополнительным загрязнением атмосферного воздуха [3].

Изучалась более подробно защитное действие ингибиторов при более длительных испытаниях и повышенных температурах. Испытания проводили в U-образной ячейке ($U = 0,8$ м/с) в растворе, моделирующем пластовые воды нефтяных месторождений «Коми-Лукойл».

Потенциодинамические поляризационные кривые снимали по ранее описанной методике. Установлено, что при увеличении времени испытания до (24 ч) эффективность композиции не уменьшается $Z \approx 90\%$, а повышение концентрации ингибитора до $C_{\text{инг}}=200$ мг/л усиливает защитный эффект. Это дает возможность использование в технологии защиты стальных трубопроводов и оборудования «ударной» обработки ингибитором с последующим снижением $C_{\text{инг}}$. При повышении температуры (до $t=80^{\circ}\text{C}$) защитное действие остаются довольно высоким ($Z > 80\%$), хотя и несколько снижается. При этом наблюдается существенно замедление не только катодной, но и анодной реакции растворения стали [4].

Анализ периодов работы скважин показал что, доля периода безводной эксплуатации составляет среднем 9,3 % срока службы. Обычно в этом периоде не происходит серьезных осложнений, требующих проведения трудоемких дорогостоящих ремонтов. С началом обводнения продукции скважин наступает новый важный период эксплуатации, поскольку по ликвидации они дают обводненную продукцию, а большая часть срок службы характеризуется преобладающим содержанием воды.

При достижений пластовой хлоркальциевой воде концентрация сульфат – ионов выше равновесной начинается отложения гипса в скважинном оборудовании. Коррозия обсадной колонны зависела от состава воды, в которой содержалось большое количество сульфата кальция и ингибиторов на основе фосфоновых солей. Сущность разработанной технологии заключается в том что, межтрубное пространство скважины подается ингибирующая композиция в составе азотсодержащей пены. Вспенивание ингибирующей композиции производится для снижения ее плотности и более равномерного заполнения межтрубного пространства. Вспененная ингибирующая

композиция (ВИК) способна длительное время сохранять свою структуру и обеспечивать свою скважинного оборудования, контактируя с поверхностью НКТ и эксплуатационной колонны. При этом содержащейся в ней ингибитор коррозии образует на поверхности металла защитную пленку, а ингибитор отложения солей, адсорбируясь на поверхности оборудования, предотвращает зародышей микрокристаллов сульфида железа. Защита межтрубного пространства скважины в интервале от уровня жидкости до приема насоса, а также самого насоса и далее внутренне поверхности НКТ обеспечивается постепенным поступлением жидкой фазы ингибирующей композиции. При этом жидкая фаза композиции образуется «сверху вниз» вследствие постепенного разрушения пены со свободной поверхности под воздействием сил гравитации. В результате ингибирующая композиция смачивает поверхность металла, обеспечивая дополнительную защиту межтрубного пространства скважины в интервале от устья до уровня жидкости, а также обогащения жидкой фазы нижних слоев вспененной композиции [5].

Обычно в этом периоде не происходит серьезных осложнений, требующих проведения трудоемких дорогостоящих ремонтов. С началом обводнения продукции скважин наступает новый важный период эксплуатации, поскольку по ликвидации они дают обводненную продукцию, а большая часть срок службы характеризуется преобладающим содержанием воды. Коррозия обсадной колонны зависит от состава воды, в которой содержится большое количество сульфата кальция и ингибиторов на основе фосфоновых солей. Сущность разработанной технологии заключается в том что, в межтрубное пространство скважины подается ингибирующая композиция, входящая в состав азотсодержащей пены. Вспенивание ингибирующей композиции производится для снижения ее плотности и более равномерного

заполнения межтрубного пространства. При этом содержащейся в ней ингибитор коррозии образует на поверхности металла защитную пленку, а ингибитор отложения солей, адсорбируясь на поверхности оборудования, предотвращает образования зародышей микрочастиц сульфида железа. Защита межтрубного пространства скважины в интервале от уровня жидкости до приема насоса, а также самого насоса и далее внутренне поверхности обеспечивается постепенным поступлением жидкой фазы ингибирующей композиции которая в результате смачивает поверхность металла, обеспечивая дополнительную защиту межтрубного пространства скважины в интервале от устья до уровня жидкости, а также обогащение жидкой фазы нижних слоев вспененной композицией [6].

Серьезной проблемой является защита оборудования, применяющегося для очистки газа от сероводорода. Оно подвергается часто коррозионному растрескиванию. В настоящее время разработан весьма эффективный ингибитор, который предотвращает коррозию, коррозионное растрескивание и вспенивание адсорбента, нарушающих технологический процесс.

Защита металлов от коррозии ингибиторами, как было показано выше, часто связана с химической адсорбцией, включающей изменение заряда адсорбирующегося вещества и перенос заряда с одной фазы на другую. Показано, что ингибиторы способны защищать металл не только в условиях периодической конденсации влаги, но и в случае промывки запассивированных образцов, что говорит о ярко выраженном защитном последствии. Разработана новая модификация ИФХАН, более эффективно защищающая металл при имитации выпадения атмосферных осадков [7].

Увеличение молекулярной массы углеводорода повышает степень гидрофобизации поверхности, что также снижает коррозию. Насыщенный

углеводород, адсорбируясь за счет сил физической адсорбции, снижает емкость и смещает ее минимум в область к отрицательных значений потенциала [8].

Однако, их применение ограничено в связи с высокой восстановительной способностью ионов Γ 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. Но разработка и применение композиций с их использованием сдерживается высокой токсичностью хроматов, низкой стабильностью силикатов и фосфатов в водном растворе. Коррозионное поведение углеродистой стали зависит от анионного состава электролита. Как показали исследования для стали агрессивными анионами в нейтральных электролитах является хлорид, нитрат и сульфат ионов. В пределах изученных концентраций для хлорид-ионов наблюдается непрерывное увеличение скорости коррозии с ростом их концентрации.

В патентной литературе имеется обширная информация по ингибированию коррозии водных системах, кислых средах, технологических процессах преобразованию коррозии металлов, системах нефтедобычи для усиления защитных свойств различных ингибиторов [9].

В работе [10] изучалось поведение стали марки Ст.3 в оборотной воде и модельных растворах, имитирующих солевой состав и солесодержание оборотной воды. При эксплуатации охлаждающих систем оборотного водоснабжения в режиме повышается кратность использования оборотных вод, вследствие чего происходит увеличение их минерализации. В связи с этим актуальной является задача исследования особенностей электрохимического и коррозионного поведения конструкционных материалов в воде с повышенным солесодержанием и

подбора способа защиты от коррозии. Исследована защитная эффективность ряда ингибиторов по отношению к углеродистой стали в имитате пластовой воды, насыщенной сероводородом и углекислым газом. Исследуемые ингибиторы помимо торможения общей коррозии вызывают снижение диффузии водорода в сталь и способствуют сохранению ее пластических свойств.

Электрохимическими и гравиметрическими методами исследовано влияние солей алифатических аминов на коррозионное поведение стали Ст.20 в растворах с различным содержанием хлорид-ионов. Показано, что с увеличением длины углеводородного радикала возрастает защитный эффект аминов. Обсуждено влияние времени выдержки образца на защитное действие аминов [11].

В настоящее время водооборотные циклы на химических и коксохимических предприятиях эксплуатируются с низкими коэффициентами упаривания оборотной воды. Учитывая большую мощность оборотных систем водяного охлаждения такое изменение режима их работы приведет к огромной экономии воды и уменьшению расходов сбрасываемых стоков [12].

Коррозионное разрушение оборудования определяется физико-химическими свойствами водного и углеводородного компонентов системы, их составом, количественным соотношением, наличием растворенных газов. При больших скоростях движения потока, обеспечивающих интенсивное перемешивание фаз, образуются эмульсионные системы типа масло - вода или вода – масло, которые при отстаивании разделяются на две несмешивающиеся фазы. Во всех случаях коррозионной средой является вода [13].

1.2. Защита металлов от коррозии ингибиторами для нефтяных и водных сред

Наиболее распространенными и проблемными сейчас для нефтяной промышленности являются: углекислотная коррозия, сероводородная коррозия, водородное охрупчивание [14]. Опыт борьбы с коррозией свидетельствует о том, что надежная работа технологического оборудования может быть обеспечена путем применения ингибиторов. Известные в сельском хозяйстве пестициды, а также полирам малоактивны по отношению к набору микроорганизмов. Из производных карбамида антимикробная активность отмечена у амилоксибензилтиуроний хлорида и бромистоводородной соли актилизокарбамида. Бигуаниды, а также роданиды, среди которых часто встречаются вещества фунгицидной природы, оказались неэффективными.

Азотсодержащие ингибиторы коррозии давно и успешно применяются в нефтедобыче и транспортировке. Наибольшее распространение получили: первичные, вторичные, третичные алифатические амины, замещенные пиридина и четвертичные аммониевые соединения, в том числе имеющие в своей структуре различные кислород содержащие группы [15].

На основе α -олефинов и оксиэтилированных нонилфенолов синтезированы серии новых аминов, а также N,N-диэтил-N-[изоалкилоксикарбонилметил]-N-[нонилфеноксиполи (этиленокси) карбонил-этил] аммониевые соединения с хлорид анионом или анионами органических кислот и проведено систематическое исследование их антикоррозионных свойств. Установлено, что среди синтезированных соединений имеются эффективные ингибиторы коррозии в углекислотных средах [16].

Модифицированные антикоррозионные пигменты различаются по растворимости в воде, ингибирующему действию водных растворов и их антикоррозионному действию в составе лакокрасочных покрытий. Гравиметрическим методом изучена коррозия металлофторопластовых образцов в водно - нейтральных средах с применением в качестве ингибиторов хроматов, силикатов, нитритов, фосфатов щелочных металлов. Лучшими ингибиторами коррозии оказались нитрит натрия и двухзамещенный фосфат натрия [17].

Элементный состав зависит от концентрации полифосфатного комплекса и величины молярного отношения в электролите. Возможный механизм встраивания компонентов электролита в покрытия – термолиз в около пробойных областях гидратированных полифосфатов металлов, осаждающихся на аноде. Однако, фазовый состав покрытий не определен.

Работа [18] посвящена исследованию фазового состава анодно-искровых покрытий на основе сплавов алюминия, содержащих фосфор (V), магний, марганец (II) или цинк. Приводится новый состав покрытий на основе нерастворимых солей для защиты металлических поверхностей. На основе экспериментальных данных установлено, что данный состав защищает поверхность металлов на 99,5%. Кватернизацией 2-ацетилаллилхлоридом пиридина и его п-бром- и п-метилзамещенных синтезированы аммонийные соли с выходом 62,5-98% и исследовано их ингибирующее действие на коррозию стали 08КП и цинка в растворах серной кислоты [18; 19].

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 [20].

Представлены результаты изучения антикоррозионных свойств модифицированных фосфатных пигментов, получаемых из ортофосфатов цинка и представляющих собой фосфосиликаты, фосфомолибдаты и основные фосфаты в сочетании с катионами цинка с кальцием, стронцием, барием и алюминием. Модифицированные антикоррозионные пигменты различаются по растворимости в воде; ингибирующему действию в водных растворах и их антикоррозионному действию в составе лакокрасочных покрытий. При оценке антикоррозионного действия пигментов как по под пленочной коррозии так и в происхождении осмотических вздутий на ПК понятно, что пигменты с низкой растворимостью более эффективны. Высокая растворимость пигментов или высокое содержание водорастворимых веществ в них способствует повышению водопроницаемости лакокрасочной пленки, а возникающие вздутия приводят к коррозии металла под ПК. В изучении ингибирующего действия антикоррозионных пигментов в ПК следует учитывать, что их ингибирующие свойства проявляются ближе к подложке. Ингибирующее действие фосфосиликата цинка, содержащего органический ингибитор, в 10 раз выше чем чистого фосфосиликата цинка. Пигменты на основе модифицированных фосфатов являются эффективными ингибиторами коррозии в составе лакокрасочного ПК. Потеря массы металлических образцов, при выдержки в водных экстрактах пигментов положительно влияет на воздействия органических ингибиторов коррозии.

Исследована связь природы замедлителей с кинетикой парциальной электродной реакции и кажущейся энергией активации в интервале температур 20-80°C. Получены количественные характеристики коэффициента подавления наводороживания и доли атомарного водорода, диффундирующего в металл в общем процессе

стока $N_{\text{адс}}$. Ряд экспериментально наблюдаемых закономерностей связан с величиной константы Гамета аминов [21].

В настоящее время не вызывает сомнений, что алкинолы сначала восстанавливаются, затем подвергаются дегидратации и полимеризации, а защитная пленка, образованная ими, состоит из продуктов не только полимеризации, но и других химических превращений. Показано, что склонность алкилов к электрохимическому восстановлению коррелирует с их способностью полимеризоваться на железе в кислотах. Согласно данным работы [22] ингибирующее действие алкилов можно усилить, если ацетиленовый водород заместить на галоген. Небольшая анодная поляризация железа в 1 М растворе HCl облегчает формирование хемосорбционного слоя, тогда как катодная ускоряет рост полимерной пленки. Ароматические ацетиленовые спирты реакционно способны уже в самой кислоте. Они часто образуют продукты, также являющиеся эффективными ингибиторами, и вступают в дальнейшие реакции, в результате которых сталь покрывается полифенол кетонной защитной пленкой. В этом аспекте актуальным с точки зрения эффективности в научном и практическом плане является выявление перспективных ингибиторов коррозии, обладающих высокой защитной способностью, что и обусловило интерес к исследованию технологических свойств композиций на основе полимерных четвертичных аммониевых солей, обладающих высокими поверхностно и катион-активными свойствами в качестве ингибиторов [23].

В этом направлении особенно эффективно использование так называемых оболочковых или керновых неорганических пигментов. В них ингибирующие вещества образуют внешнюю оболочку частицы пигмента, которая формируется при осаждении ингибитора на наполнитель—ядро, например на такие пигменты, как красный и

желтый железо оксид. Соединения, содержащие редкоземельные металлы, недавно были предложены в качестве альтернативы для применяемых в качестве ингибиторов, содержащих хромовокислые и азотнокислые ионы. Соли редкоземельных элементов, в частности лантаноидов, привлекательны для такого использования благодаря их низкой токсичности и безопасности для человека [24].

Используют эффект внутримолекулярного синергизма, когда в молекулу ингибитора вводят функциональные группы с гетероатомами, например азота и кислорода. В этом случае молекулы ингибитора адсорбируются разными атомами, что приводит к уменьшению сил отталкивания между молекулами на поверхности металла и способствует образованию более плотной пленки.

Известно, что бензоат натрия (C_6H_5COONa) применяется в качестве ингибитора коррозии. Его достоинства заключаются в том, что он защищает от коррозии не только сталь, но и некоторые цветные металлы. Поскольку он не является окислителем, мало вероятно, чтобы он мог усиливать коррозию благодаря непосредственному участию в катодном процессе в концентрациях, недостаточных для полного подавления коррозии. Бензоат натрия, а также циннамат натрия ($C_6H_5CH=CHCOONa$) не образуют в противоположность неорганическим ингибиторам (силикаты, карбонаты, фосфаты) нерастворимые соединения и по этой причине они также не должны приводить к локальной коррозии.

В настоящее время трудно не согласиться с тем, что метод ингибиторной защиты является одним из важнейших в борьбе с коррозией металлов. В силу этих причин широким фронтом ведутся теоретические исследования. Всё глубже оценивается роль комплекс образования, эффективность смешанных ингибирующих композиций, что всегда связано с тремя возможными эффектами: аддитивностью, антагонизмом и

синергизмом компонентов на всех этапах влияния на коррозионный процесс: адсорбцию, кинетику парциальных электродных реакций, локализацию поражения и защитную эффективность. Исследуется защитное действие различных классов химических соединений в специфических условиях в водных средах. Хорошими защитными свойствами обладают хроматы, силикаты, фосфаты но разработка и применение композиций с их использованием сдерживается высокой токсичностью хроматов, низкой стабильностью силикатов и фосфатов в водном растворе [25].

Ионы редкоземельных элементов обладают высокими координационными числами, что способствует образованию вокруг них большого числа лигандов, благодаря чему возможна иммобилизация ГМТА, предотвращающая его вымывание из защитной пленки. Ионы ClO_4^- способны к подавлению питтинговой коррозии, т. к. могут предотвращать адсорбцию галогенид-ионов и вытеснять их с поверхности металла [26].

Эти свойства в сочетании с низкой растворимостью делают изученные комплексные соединения перхлоратов редкоземельных элементов с весьма ценными при использовании их в качестве новых антикоррозионных веществ. Поэтому была исследована возможность использования этих веществ в качестве малых добавок к наиболее распространенным неорганическим пигментам и, таким образом, создания корковых пигментов, содержащих внешнюю оболочку из уротропин перхлоратов редкоземельных элементов, полученную осаждением ингибитора на наполнитель—неорганический пигмент.

Природные железо оксидные пигменты в отличие от синтетических аналогов имеют непостоянный состав, а значить и свойства, что значительно препятствует синтезу керновых пигментов на их основе. Синтетические железо оксидные пигменты обладают высокой

эффективностью, красящей способностью, атмосферо- и светостойкостью, нетоксичны, относительно недороги и могут применяться в сочетании с любыми пленкообразователями [27]. При наличии в исходном сырье влаги возможны побочные реакции превращения четвертичных аммонийных солей и четвертичных пиридиновых солей соответственно в четвертичные аммонийные или пиридиновые основания [28].

Установлено, что оксидирование термобработанных сплавов в разработанном конвертирующем составе ИФХАНАЛ приводит к формированию конверсионных покрытий с повышенной адсорбционной способностью. Наполнение таких покрытий в растворах ингибиторами коррозии резко повышает их защитную способность в хлоридсодержащих средах [29].

Фосфаты широко применяются в качестве ингибиторов коррозии, в особенности в водоснабжении, охладительных системах и энергетических установках. С увеличением концентрации Na_2HPO_4 и особенно Na_3PO_4 скорость коррозии сильно уменьшается. Однозамещенный фосфат натрия является слабым ингибитором, а при больших концентрациях он превращается в стимулятор коррозии. Защитные свойства фосфатов находятся в прямой зависимости от значения рН, которое они создают: тринатрийфосфат, имеющий наиболее щелочную реакцию, лучше защищает сталь от коррозии, чем двузамещенный фосфат. Исследование состава защитных пленок, образующихся на стали в присутствии фосфатов, методом электронной дифракции показало, что они состоят из смеси Fe_2O_3 и $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при использовании Na_2HPO_4 и Fe_2O_3 со следами $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при использовании Na_3PO_4 . Сталь, находящаяся в контакте с другими металлами, также хорошо защищается от коррозии гексаметафосфатом при условии усиленного подвода к поверхности металла: 25-50 мг/л полифосфата оказывается достаточным для того,

чтобы полностью прекратить коррозию стали, находящейся в контакте с латунью и медью в усиленно размешиваемой водопроводной воде. В случае выдержки образцов меди в фосфатном растворе, не содержащем добавок ингибитора, на поверхности металла, о чем свидетельствуют пики электронов, а добавление ингибитора даже в небольшой концентрации препятствует формированию фосфата. Причем, ингибитор на поверхности при этом накапливается лишь в следовых количествах. Увеличение его концентрации приводит к увеличению концентрации азота и серы в поверхностных пленках. Толщина пленок при этом составляет 6-8 нм [30].

Испытаны [31] серосодержащие соединения на основе хлорэфиров циклогексана и этилксантогената в качестве ингибиторов коррозии металлов (Ст.3) в условиях сероводородной коррозии, имитирующих условия эксплуатации нефтяных скважин. Установлено, что соединение -1-октоксиэтил-1-ксантогенилциклогексан (V) в двухфазной системе электролит – углеводород (3% NaCl+октан -7:1) в присутствии сероводорода проявляет защитный эффект 89%, а в отсутствие его он составляет 94,1%. Ингибиторы для сероводородсодержащих сред, как известно, должны замедлять не только общую и язвенную коррозию. Наводораживание, приводящее к сероводородному растрескиванию сталей. С целью выбора эффективных ингибиторов для сред, содержащих H_2S , были испытаны синтезированные соединения с добавлением известного ингибитора АНПО и без ингибитора, а также в отсутствие H_2S . Ингибирующие свойства соединений испытывали на образцах Ст.3 размером 50х×30×4мм при температуре 20°С при постоянном перемешивании в двухфазной среде, состоящей из электролита. Полученные соединения является эффективным ингибитором, было изучено влияние температурных условий на коррозию Ст.3 в присутствии ингибитора без сероводорода. Скорость коррозии Ст.3 при любой

концентрации с повышением температуры заметно увеличивается. Снижение концентрации ингибитора до 300 мг/л при температуре 20-80°C не оказывает существенного влияния на скорость коррозии, но в интервале 110-170°C она ускоряется. Выше 110°C поверхность стали, покрывается серым налетом с желтым оттенком. Испытание которых в качестве ингибиторов коррозии Ст.3 показало удовлетворительные защитные свойства в условиях сероводородной коррозии, имитирующих условия эксплуатации нефтяных газоконденсатных скважин.

Разработаны эффективные антикоррозионные материалы, полимерные технологические смазки и резиновые смеси с улучшенными физико-химическими, механическими и эксплуатационными характеристиками. Технологии разработаны согласно известным методологическим принципам использования побочных продуктов и отходов одного производства для другого, для которого они могут служить сырьем. В основе методологии и создания технологических основ получения новых антикоррозионных материалов, технологических смазок, ингибиторов коррозии и химикатов-добавок реализован совокупный подход химических, технологических принципов создания новых действующих технологий [32].

Для исследования количественного и качественного состава пленок, формирующихся на поверхности меди в присутствии МБТ, использовался метод РФЭС. Исследования показали, что в случае выдержки образцов меди в фосфатном растворе, не содержащем добавок ингибитора, на поверхности меди (II), о чем свидетельствуют пики $Cu\ 2p$ и $P\ 2p$ электронов, а добавление ингибитора даже в небольшой концентрации (0,625ммоль/л) препятствует формированию фосфата. Однако ингибитор на поверхности при этом накапливается лишь в следовых количествах. Увеличение концентрации (более 0,69 ммоль/л) МБТ приводит к

увеличению концентрации азота с серы в поверхностных пленках. Состав пленок при этом не зависит от концентрации МБТ в растворе. Толщина пленок при этом составляет 6-8 нм. Необходимо отметить, что присутствие МБТ в растворе приводит к полному удалению фосфата с поверхности, оставляя только комплекс, имеющий вероятно полимерную структуру, которая гарантирует эффективные защитные свойства пленки [33].

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 связи с этим разработка различных органических и олигомерных ингибиторов коррозии металлов является очень актуальной проблемой. Поэтому целью настоящей выпускной работы было создание органических аминосодержащих ингибиторов, являющихся новым классом соединений эффективной ингибиторной защиты металлов от коррозии, и исследование механизма ингибирования ими коррозии металлов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Объекты исследования

Карбамид (ИКМ-1) — $\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$, белый кристаллический порошок, с молекулярной массой 60,06. Растворяется в воде, а также этиловом и метиловом спиртах, $T_{\text{пл}}=132,7^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} = 1,335$.

Получение водорастворимого фосфата мочевиного аддукта (ИКМ-2) — В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, загружают мочевины (0,1 М) и фосфорную кислоту (0,1 М), их перемешивают до полного растворения и получения однородной массы. Затем поднимают температуру до $80\text{-}100^{\circ}\text{C}$ и реакцию проводят до полного выделения осадка. После этого осадок сушат на открытом воздухе. Синтез водорастворимого фосфат мочевиного аддукта описывается следующей схемой:

Синтез водорастворимого мочевиноформальдегидного олигомера (ОИКМ-3) — в трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную механической мешалкой, наливали формалин и нейтрализовали его 25% водным раствором аммиака до $\text{pH}=7$ (контроль по универсальному индикатору). Далее включали механическую мешалку, добавляли мочевины и нагревали реакционную смесь до 60°C , при которой реакционную смесь выдерживали в течение 40-60 мин и затем охлаждали до $40\text{-}45^{\circ}\text{C}$. Охлажденную массу переливали в прибор для перегонки под вакуумом, отгоняли воду и метиловый спирт при остаточном давлении 60 мм.рт.ст. и температуре 60°C , до отгонки 50% воды (от введенного количества). Далее реакционную массу вновь переносили в трехгорлую колбу, включали механическую мешалку, вводили этилцеллозоль и фталевый ангидрид. Нагревали содержимое колбы до 60°C и выдерживали в течение 40 мин. Полученный раствор вновь переносили в прибор для

перегонки под вакуумом и отгоняли воду. Полученную вязкую массу сушили в вакуумном шкафу при 40°C до образования твердого продукта. Выход продукта составляет 75-85% от теоретического. Так, из диметилломочевины образуются олигомеры линейного строения согласно ниже приведенной схеме:

Диметилломочевины в разбавленных растворах в нейтральной, слабо кислых и слабо щелочных средах при обычных температурах имеют линейную структуру со степенью полимеризации от 8 до 13, т.е. они являются олигомерами с молекулярной массой около 1418-2400.

Синтез водорастворимого мочевиноформальдегидного олигомера, содержащего ортофосфорную кислоту (ОИКМ-4)

Синтез данного олигомера осуществлялся по схожей методике как в случае получения мочевиноформальдегидного олигомера. Только перед отгонкой под вакуумом летучих растворителей в реакционную массу добавляли рассчитанное количество 10 %-ного раствора ортофосфорной кислоты. Полученную вязкую массу сушили в вакуумном шкафу при 40°C до образования твердого продукта, выход которого составляет 78-85 % от теоретического. Синтез солей фосфат диметилломочевины описывается следующей схемой:

Диметилломочевина с кислотами образует солеобразные соединения типа фосфат диметилломочевина, которые также хорошо растворяются в воде. Фосфаты диметилломочевины в разбавленных растворах в нейтральной, слабо кислых и слабо щелочных средах при обычных температурах имеют линейную структуру со степенью полимеризации от 8 до 13, т.е. они являются олигомерами с молекулярной массой около 1418-2400.

Карбамид— хорошо растворяется в водном растворе формальдегида (формалине) даже при комнатной температуре и очень быстро – при нагревании. После перехода карбамида в раствор реакция протекает в гомогенной среде. В результате реакций конденсации первичных продуктов взаимодействия мочевины с формальдегидом в слабокислых средах образуются олигомеры, строение которых может быть различным. Так, из диметилломочевины образуются олигомеры линейного строения.

В нейтральной и слабощелочной средах ($\text{pH}=7\dots 8$) и умеренных температурах образуются моно- и диметилломочевины. Диметилломочевина—твердое бесцветное вещество, хорошо растворимое в воде (лучше монометилломочевина). При $20\text{-}50^\circ\text{C}$ и мольном соотношении мочевины: формальдегид $=1:1$ образуется практически монометилломочевина. При молярном соотношении реагентов $1:2$ и повышении температуры выше 50°C к монометилломочевине присоединяется еще один моль CH_2O и образуется диметилломочевина. Как отмечается в работах [40; 41] при сравнении констант скоростей выше приведенных реакций реакционная способность группы NH_2 монометилломочевины в реакции конденсации вдвое меньше, чем в карбамиде, а реакционная способность метилольной группы в диметилломочевине в 3 раза ниже, чем в монометилломочевине. Исходя из этого реакция конденсации в системе карбамид – формальдегид происходит с большой скоростью при низком мольном соотношении формальдегида и мочевины. Например, при соотношении $1:1$ реакция происходит в 3 раза быстрее, чем при соотношении $1:2$. Чтобы при более высоких мольных соотношениях достигнуть той же степени поликонденсации как при низких следует продлить время поликонденсации, повысить температуру или снизить pH реакционной среды. Так, при $\text{pH}=4,5$ скорости реакций присоединения и конденсации

при 35°С одинаковы; при более низком рН с большей скоростью протекает процесс конденсации, а при более высоком – процесс присоединения. При рН>7 образование метиленовых связей не происходит.

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 гравиметрически определяли скорость коррозии (K) и коррозионные потери (X), относящиеся к холостому опыту (коррозия в безингибиторном растворе):

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

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

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. Исследования проведены в фоновом растворе состава 5% Na_2SO_4 + 3% H_2SO_4 (Ф-1), ($\text{pH}=5,3$) 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.

2.3. МОЛЕКУЛЯРНО - ДИНАМИЧЕСКИЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЕДИНЕНИЙ

Квантово-химические характеристики позволяют дать объяснение любым экспериментальным данным о реакционной способности и физико-химических свойствах органических и олигомерных 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 для физической химии. С их помощью можно установить определяющие факторы, направление и относительный выход продуктов взаимодействия, а также получить информацию, экспериментально недоступную. 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 мочевины и фосфатдиметилломочевины; определены их 3D структуры полуэмпирическим квантово-химическим методом MNDO. В качестве примера приведены результаты изучения геометрии и электронного строения, а также 3D структуры фосфат мочевины. Данная молекула может проявлять электрон донорные свойства к электроноакцепторным группам, которые образуют комплексы (рис. 1;2 а,б,с). Данная молекула имеет кислотные свойства и при диссоциации образует протон и комплексный анион, и при коррозии металлической поверхности образует соединения с положительно заряженными атомами металлов (в основном с железом).

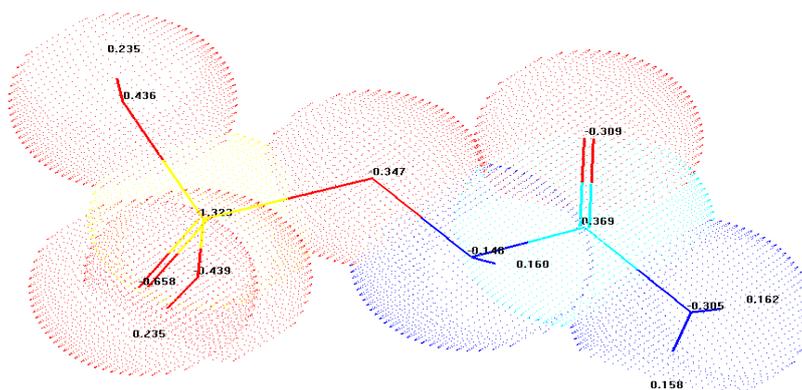


Рис. 1 (а). Распределение электронной плотности в молекуле фосфат мочевины, (ИКМ-2)

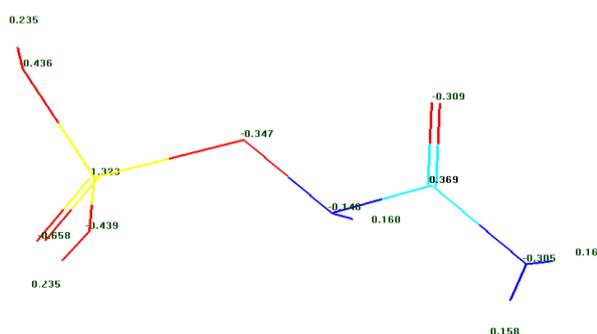


Рис. 1 (б). Распределение зарядов в молекуле фосфат мочевины, (ИКМ-2)

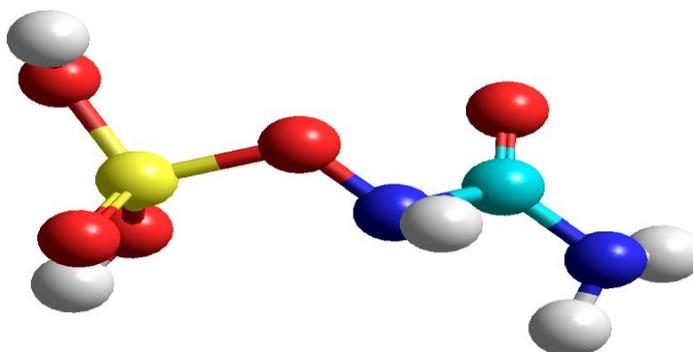


Рис. 1 (с). Шаро - стержневая модель фосфат мочевины, (ИКМ-2)

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Особое место рентгеноструктурного анализа среди других экспериментальных методов отражает тот факт, что с момента открытия рентгеновских лучей в 1901 г. по настоящее время работы в этой области более 15 раз отмечались Нобелевскими премиями.

Применение рентгеноструктурного анализа для исследования сложноорганизованных биологических объектов, когда сотрудник Кавендишской лаборатории Кембриджского университета Макс Перутц нашел способ определения структуры крупных молекул, таких как миоглобин и гемоглобин. Рентгеновские лучи являются электромагнитными волнами с длинами в диапазоне 0,01–10 нм. С коротковолновой стороны они соседствуют с γ -лучами (длины волн менее 0,1 нм), с длинноволновой – с ультрафиолетовыми (длины волн примерно 10–380 нм).

Для проведения рентгеновского эксперимента необходимо монохроматическое рентгеновское излучение (т.е. строго определенной длины волны). Для этой цели используются различные фильтры и монохроматоры. При прохождении монохроматического пучка рентгеновских лучей через кристалл электронное облако каждого атома становится источником вторичного излучения, имеющего ту же длину волны. Рентгеновское излучение электронных облаков атомов вследствие интерференции суммируется в некоторых направлениях, соответствующих определенным соотношениям между длиной волны, углом отражения и межатомными расстояниями твердого вещества, и поглощается по всем остальным направлениям. Теория количественной оценки этого явления была предложена У. Л. Брэггом.

Как известно, кристалл - это твердое вещество, состоящее из упорядоченно расположенных атомов или атомных групп, которые периодически повторяются с трех направлений. Он образован из множества элементарных ячеек, плотно прилегающих друг к другу со всех сторон. Размер и форма ячейки определяются размером, формой и взаимным расположением составляющих ее частиц. Геометрия кристалла, описывается размерами элементарной ячейки, характеризуемой длиной ее трех непараллельных ребер (a_0, b_0, c_0) в нанометрах и углами между ними (α, β, γ). Атомы в кристалле связаны между собой характеристическими соотношениями симметрии, согласно которым эти кристаллы подразделяются на классы. Задачей рентгенографического исследования является установление размера и формы элементарной ячейки и распределение атомных групп в ее объеме.

Метод рентгеновского структурного анализа был применен в исследовании двояко: 1) исследование под большими углами и 2) исследование под малыми углами. Оба метода основаны на одном и том же принципе - дифракции и интерференции рентгеновских лучей, отраженных от внутренних плоскостей в кристалле. Так как длина волны рентгеновского излучения и расстояния между атомами или их группами в кристаллической решетке вещества одного и того же порядка, решетка кристалла является диффракционной решеткой для рентгеновских лучей.

При рассеивании рентгеновских лучей под малыми углами обнаруживается как дискретный, так и непрерывный характер рассеяния. В отношении непрерывного диффузного рассеяния близ центрального пятна имеются указания без подробного разбора этого явления. В основном почти все работы посвящены дискретному рассеянию под малыми углами. Интерпретация полученных результатов рентгенографического исследования под малыми углами различная. Обнаруживаемые при съемке

под большими углами, должны быть частью большого периода, обнаруживаемого при съемке под малыми углами и показывает следующую структуру:

Эти предельные значения получены в камерах, разрешающих обнаружить периоды в 100,0 *нм*. В мокрых образцах периоды увеличиваются до 67,0-68,0 *нм*. Полученные результаты подтверждаются исследованиями и другими методами. Интересно отметить, что период в 64,0 *нм* не всегда постоянен. При выдерживании более длительное время на воздухе или в вакууме наблюдается уменьшение этого периода.

Таким образом необходимой задачей было создание новых олигомерных ингибиторов, которые могли бы обеспечивать высокий защитный эффект в широком диапазоне условий применения либо улучшение качества уже существующих составов.

3.2. ИК СПЕКТРЫ И МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ АМИНОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ МОЧЕВИНЫ

В аминосодержащих ингибиторах включая диметилломочевину возможна что через азот аминогруппы, имеющий пару электронов [35-36]. 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. В работе 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 ионами переходных металлов, 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 частиц среды, которые вызывают коррозию металла. 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.

Следует отметить, что электронная структура органических и олигомерных соединений, несомненно, играет определенную роль в явлениях адсорбции и ингибирования коррозии. Главное из них то, что ингибирование обусловлено экранирующим эффектом. В ИК спектры мочевины содержатся полосы при 3440, 3346 и 3254 см^{-1} , относящиеся к аминным группам; полосы в области 1678-1621 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями групп -C=O ; полосы в интервале 573-558 см^{-1} характерны для (NNN) соединения.

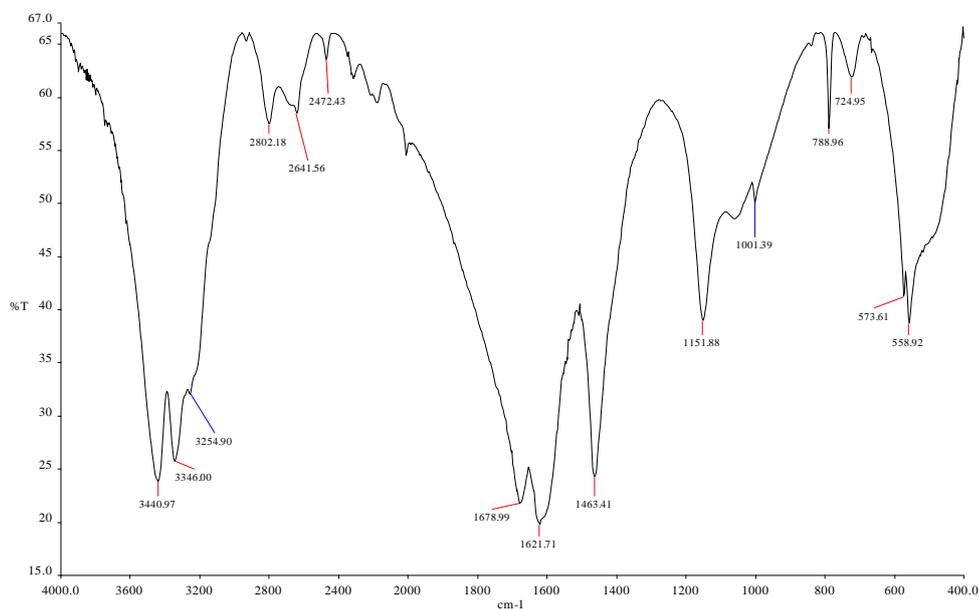


Рис. 3. ИК спектр мочевины

В этом случае молекулы ингибитора адсорбируются разными атомами, что приводит к уменьшению сил отталкивания между молекулами на поверхности металла и способствует образованию более плотной пленки. Роль фосфатов можно объяснить, тем, что они образуют на поверхности металла тонкие фосфатные слои в состав которых входят ионы защищенного металла. Фосфаты более эффективны в связи с образованием нерастворимых комплексов [39]. В ИК-спектре синтезированного соединения ИКМ-2 появляются соответствующая полоса, свободным валентным колебаниям -NH_2 группы в интервале 3428-

3224 cm^{-1} , полоса в области 2862 cm^{-1} соответствует $-\text{CH}-$ группе, также при 2179 cm^{-1} группе $-\text{CN}$. В 1679 cm^{-1} обусловлены валентными колебаниями $-\text{C}=\text{O}$ групп, 1163 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$) соединение, полосы в области 914 cm^{-1} обусловлены $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ группой, в области 539 cm^{-1} к группе (NNN) и в области 415-421 cm^{-1} проявляется (NC). 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.

В циркуляционных системах для борьбы с коррозией можно применять олигомерные ингибиторы, которые способствуют отложению различных кристаллических слоев и предотвращают появление язвенной коррозии. Значение pH следует поддерживать на уровне 6,5-7,0 или даже несколько ниже. На основании полученных данных коррозионных опытов установлено, что в оборотной воде с повышенным солесодержанием происходит концентрирование не только агрессивных анионов (ClO^- , SO_4^{2-}) но и ионов кальция и магния, способствующих образованию на поверхности металла защитных пленок и снижению коррозионной агрессивности [38; 40].

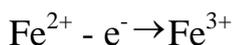
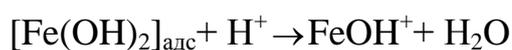
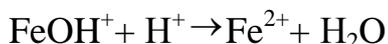
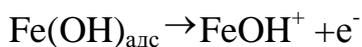
Адсорбция поверхностно – активных органических веществ возрастает с увеличением их молекулярной массы и дипольного момента. Полученный ингибитор на основе азотсодержащих соединений эффективно защищает оборудование от коррозии [40].

(ОИКМ-3); (KBr, ν , cm^{-1}): 3445-3343 ($-\text{NH}_2$), 3260 ($-\text{NH}$), 2957 (CH), 1667 ($\text{C}=\text{O}$), 1625($\text{C}=\text{O}$), 1563 (NH_2), 788 ($-\text{CH}$). 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 [38].

3.3. РЕЗУЛЬТАТЫ ПОЛУЧЕННЫЕ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С применением гравиметрического метода в слабо-щелочных средах, концентрациях, температурах в присутствии различных ингибиторов и 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:



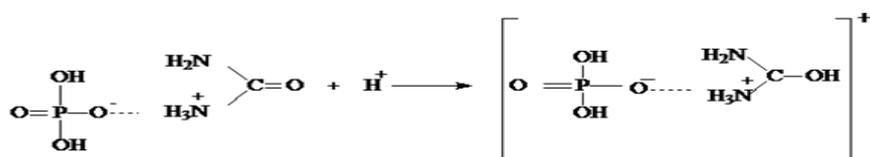
Эта схема наиболее правдоподобна, так как в первой стадии участвуют молекулы H_2O , а не OH^- , что более вероятно для водных и кислых сред. Синергетический эффект некоторых органических соединений связывают с образованием продуктов разложения, одним из

которых является органический катион, а другим - анион. Сущность этого эффекта заключается в том, что в молекулу ингибитора вводят одну или две функциональные группы с гетероатомами, отличающихся по величине и знаку заряда от имеющихся в молекуле [33]. При адсорбции такого вещества на металле часть его адсорбируется по одной группе (амино – группе), а другая часть - по другой (окси – группе). Это приводит к уменьшению сил отталкивания и образованию более плотной пленки ингибитора. По такому механизму действует, например, ингибитор фосфат мочевины, высокая эффективность которого связана с внутримолекулярным синергизмом.

Фосфат мочевины действует как смешанный ингибитор на поверхности металла. Кроме того, его молекулы анодный процесс растворения из-за образования защитных пленок, представляющих собой труднорастворимые продукты взаимодействия ингибитора с ионами переходящего в раствор металла. В результате проведенных исследований были выявлены наиболее эффективные ингибиторы: фосфат мочевины и диметилол мочевины введение которых позволило снизить коррозионную агрессивности и защитить Ст.3 от коррозионного разрушения. Оптимальная концентрация данных ингибиторов, при которой был достигнут удовлетворительный защитный эффект, составила 20 мг/л (табл. 4-6).

Известны десятки индивидуальных веществ и смесей на их основе как эффективные замедлители коррозии. Пленкообразующие ингибиторы проявляют смешанный характер защитного действия, образуя пленки и на катодных и на анодных участках микрогальванических коррозионных элементов, функционирующих на поверхности металла. Такими признаками ингибиторов пленкообразователей обладают различные вещества органического и неорганического происхождения [31;35].

Еще очень мало известно о природе химической связи ингибитор-металл, поэтому среди исследователей нет единой точки зрения на механизм синергетического эффекта. В нефтяной и газовой промышленности ингибиторы коррозии находят, пожалуй, наиболее широкое и разнообразное применение. Ингибиторы в этих отраслях промышленности применяются на всех стадиях добычи, подготовки, переработки и транспортировки нефти, газа и продуктов нефтехимии. Многие органические ингибиторы в кислых электролитах протонируются, превращаясь в катионы по схеме:



Не менее серьезные коррозионные проблемы возникают в технологических процессах по переработке нефти. Очень серьезные и трудные для решения проблемы возникают и в газовой промышленности при добыче газа, подготовке его к транспортировке и переработке [33].

При защите металлов ингибиторами очень важно, чтобы электролит попал на поверхность сплава после контакта ее с ингибированным топливом. Предварительная адсорбция ингибитора резко снижает скорость коррозии.

Проведенный нами синтез азотсодержащих органических соединений и их исследование, в качестве ингибиторов показали, что действительно соединения, содержащие несколько функциональных групп и атомов азота, обладают высокоэффективными ингибиторными свойствами. Установлено, что среди соединений имеются эффективные

ингибиторы коррозии в кислых и водных средах, причем наиболее эффективен в качестве ингибитора диметилломочевина [37].

В работе [38] показано, что при разработке ингибиторов коррозии значительное внимание необходимо уделять 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 ионами переходных металлов, которые присутствуют в электролите или на поверхности защищаемого металла.

Таблица 3

Результаты гравиметрического определения степени защиты различных ингибиторов ($C_{инг.}=20$ мг/л) в разных фоновых растворах при разных температурах

Ингибиторы	Т, °С	360 часов			720 часов		
		К, г/(м ² сут)	γ	Z, %	К, г/(м ² сут)	γ	Z, %
Фон	25	184,2	-	-	147,3	-	-
ИКМ-2		20,57	22,81	77,19	14,81	20,72	79,27
ОИКМ-2		19,64	4,78	95,22	13,71	4,73	95,26
ОИКМ-3		9,43	4,17	95,83	6,69	4,08	95,92
Фон	50	214,09	-	-	162,64	-	-
ИКМ-2		26,95	22,47	77,53	18,06	22,34	77,66
ОИКМ-2		22,80	3,57	96,43	14,40	12,35	87,65
ОИКМ-3		10,44	3,45	96,55	7,20	8,17	91,83

Это обусловлено тем, что такие соединения и комплексы обладают повышенной способностью к взаимодействию с металлической поверхностью и активными частицами коррозионной среды, 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.

Таблица 4

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

Фон	С _{инг.} , мг/л	Т, °С	360 часов		720 часов	
			К, г/(м ² сут)	Z, %	К, г/(м ² сут)	Z%
(рН=5,3)	0	25	55,31	-	45,24	-
	10		5,60	92,12	4,27	92,25
	20		3,41	92,76	2,08	93,61
	30		2,83	92,13	1,67	93,98
	40		2,61	93,13	1,64	94,33
	50		2,45	93,64	1,77	94,71
	0	50	114,27	-	52,64	-
	10		13,37	87,83	10,32	88,05
	20		10,39	91,03	7,35	92,38
	30		9,79	93,14	5,44	93,73
	40		8,64	93,22	4,64	93,83
	50		7,71	92,05	5,72	94,08

В растворах ингибиторы, содержащие -NH₂- группы, также могут адсорбироваться на поверхности стали. В целом можно ожидать, что электронодонорные молекулы с меньшим потенциалом ионизации,

большим отрицательным зарядом на атоме азота активного центра и более положительным зарядом на атоме водорода в про тонированной форме.

Таблица 5

Влияние продолжительности коррозионных испытаний на эффективность защиты углеродистой стали ингибитором фосфат мочевиной при температуре 25 и 50°С

Фон	Т, °С	С _{инг} , мг/л	360 часов		720 часов	
			К, г/(м ² сут)	Z, %	К,г/(м ² с ут)	Z, %
(рН=5,3)	25	0	63,72	-	53,62	-
		10	10,88	84,14	6,93	86,82
		20	5,68	91,46	3,62	93,24
		30	5,35	91,94	3,18	92,97
		40	5,03	92,23	3,21	93,03
		50	4,98	92,45	2,66	94,71
		50	0	121,4	-	102,5
	50	10	10,73	84,26	5,57	85,04
		20	15,92	86,15	8,40	91,45
		30	13,07	91,07	6,27	91,66
		40	11,66	90,42	7,61	92,73
		50	13,88	92,81	8,27	93,45

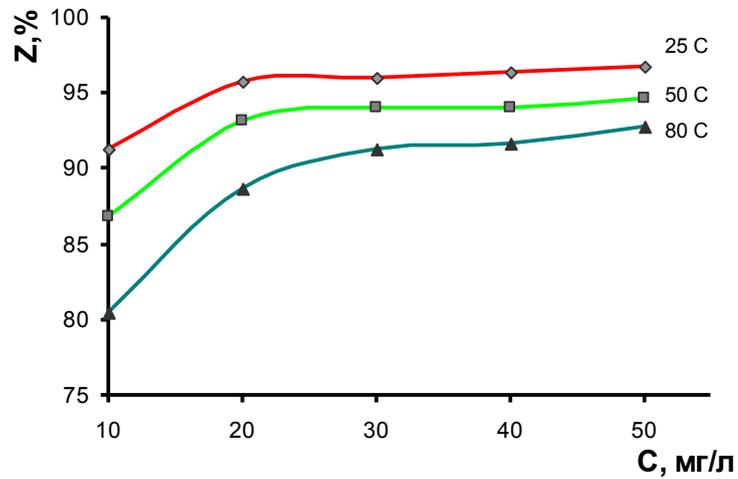


Рис.6. Зависимость степени защиты от концентрации ингибитора ИКМ-2 в слабо кислых средах при различных температурах

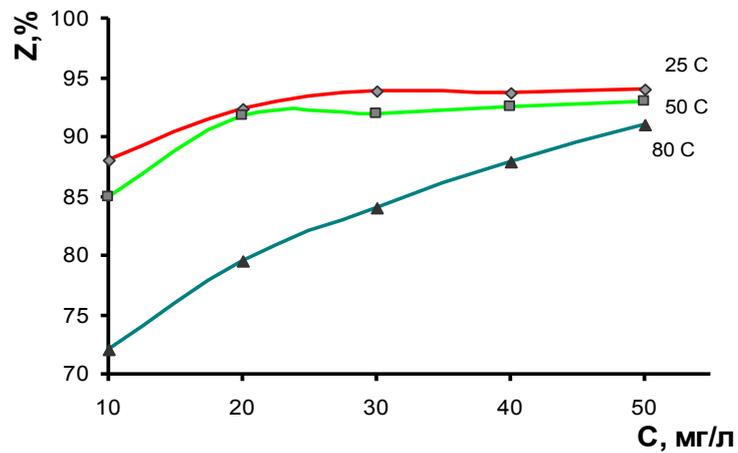


Рис. 7. Зависимость степени защиты от концентрации ингибитора ОИКМ-3 в слабо кислых средах при различных температурах

Действительно, коррозионные испытания показали, что уже при $C_{инг.}=20-50$ мг/л ИКМ-2 обеспечивает $Z>85\%$ (рис. 6). Защитное действие

ингибитора ИКМ-2 уменьшается с ростом концентрации от 20 до 50 мг/л проходя через размытый максимум при температуре 25-50°C.

Механизм парциальных электродных реакций на поверхности стали, покрытой олигомерных ингибиторов, одинаков, поскольку зависит только от природы металла и среды погружения. Если рассматривать защитное действие аминов как результат их адсорбции на поверхность Ст.3 за счет донорно-акцепторного взаимодействия, тогда зависимость Z от природы ингибиторы обусловлена не одинаковым сродством RNH_2 к стали. Рост сродства амина к металлу, например, в результате донорно-акцепторного взаимодействия, должен увеличивать защитное действие и снижать влияние природы растворителя. Сравнительно приведено и показано, что двухкомпонентные ингибиторы обладают высокой эффективностью замедления процесса растворения металлов в различных системах. Поэтому смеси олигомерных соединений диметилломочевины с KH_2PO_4 можно применять и как ингибиторы накипеобразования. Далее наблюдаются адсорбционные процессы, приводящие к замедлению роста слоя, вследствие чего он становится менее пористым, более тонким и его защитные свойства повышаются [43;45].

Противокоррозионная защита двухкомпонентными ингибиторами состоит в образовании малорастворимых соединений, которые входят в состав коррозионных отложений, что приводит к их уплотнению и делает малопроницаемыми для коррозионно-активных реагентов.

Из табл. 6 видно, что диметилломеламин с KH_2PO_4 в слабо - кислых средах имеет степень защиты от 92,21 до 94,06%. С повышением концентрации ингибитор становится более эффективными. В этом случае молекулы ингибитора адсорбируются, что приводит к уменьшению сил отталкивания между молекулами на поверхности металла и способствует образованию более плотных пленок.

Таблица 6

Влияние продолжительности коррозионных испытаний на эффективность защиты Ст.3 ингибитором ОИКМ-3+КН₂РО₄ в фоновом растворе рН=5,3 при температуре 25°С

С _{инг} , мг/л	360 часов		720 часов	
	К, г/(м ² сут)	Z, %	К, г/(м ² сут)	Z, %
0	112,09	-	171,2	-
10	9,61	92,18	9,58	92,21
20	5,97	93,81	4,29	93,27
30	2,84	93,64	1,38	93,54
40	4,21	94,29	2,07	94,15
50	2,52	94,71	1,29	94,06

Таким образом, на поверхности металла при ее защите двухкомпонентными ингибиторами в водных растворах формируется защитная пленка, преимущественно состоящая из комплексов с катионами железа. Как видно из табл. 6 растворы двухкомпонентных ингибиторов ОИКМ-3+ КН₂РО₄ при температуре 25°С эффективны для защиты стали Ст.3 и принимают значения степени защиты до 94,06%.

Эффективность действия ингибиторов ОИКМ-3 сильно зависит от температуры, ингибирующая способность повышаются при изменениях температур 50 и 80°С. С ростом температуры, использование ОИКМ-3 как двухкомпонентные ингибиторы свидетельствует что, защитные свойства олигомеров возрастают и при химическом взаимодействии ингибиторов с металлом, наблюдается, что устойчивая адсорбция расширяется.

Проведены исследования по определению совместного действия ингибиторов и поиску их наиболее эффективных смесей. Второй компонент КН₂РО₄ ингибитор подавляющий и образует нерастворимые

соединения. Эти соединения обладают устойчивостью в слабо кислых и нейтральных средах и с увеличением продолжительности испытаний наблюдаются более высокие защитные эффекты. Преимущества второго компонента $\text{KН}_2\text{РO}_4$ перед другими ингибиторами состоят в том, что они обеспечивают защиту в малых концентрациях и стабильно сохраняют защитные свойства соединений при коррозии металлов в разных агрессивных средах. Эти олигомерные соединения испытаны как двухкомпонентные ингибиторы и эффективны в нейтральных, слабо кислых и слабощелочных средах.

Дефекты обработки поверхности приводят к разрушению металла, и ингибитор плохо влияет на поверхности образца, в разных средах. Пленкообразующие ингибиторы играют важную роль при защите металлов от коррозии. Поэтому в качестве ингибиторов использовали олигомерные соли. Олигомерные соединения, имеющие в своем составе специфические функциональные группы, влияющие на природу внутри- и межмолекулярных связей, способных в определенных условиях ингибироваться [44].

Если допустить, что у органических соединений при первой ионизации происходит отрыв одного из электронов неподеленной пары, то мерой электронной плотности на атоме азота может служить ионизационный потенциал. При одном и том же содержании металла в сплаве парциальный ток его будет меняться в пределах, ограниченных кривыми зависимостей величин парциальных токов от состава для двухкомпонентных его сплавов, что и наблюдается в действительности. Из – за отсутствия однозначной зависимости поверхностный состав приходится определять непосредственно из поляризационной кривой, с учетом кривых спада тока ионизации электроотрицательных компонентов [45].

В связи с этим заслуживают внимания эффекты взаимного усиления ингибирующего действия и адсорбции анионов. Адсорбция этих катионов облегчается в присутствии различных ионов, создающих промежуточные мостики, которые своими отрицательными концами диполя обращены в сторону раствора. Органические вещества не всегда адсорбируются одним активным центром, например, непредельные углеводороды, полифункциональные органические соединения, аминокислоты могут адсорбироваться несколькими центрами на поверхности металла.

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 катионов, возникают электростатические силы притяжения между разными ионами, которые уплотняют пленку. Эффективность этих ингибиторов коррозии обусловлена наличием двух адсорбционно-активных центров и адсорбцией продуктов их разложения.

Кроме того, органические соединения, в частности ароматические, часто плохо адсорбируются на поверхности металла в результате - электронного взаимодействия их молекул с поверхностью [36; 38].

Таким образом, механизм защитного действия металлов различными ингибиторами связан не только с адсорбцией, но и с поверхностными реакциями электрофильного замещения катионов-комплексообразователей, осаждением труднорастворимых гидроксидов и образованием комплексов.

ВЫВОДЫ

1. Исследуемые ингибиторы показали высокую эффективность замедления процесса растворения стали в слабо-кислых средах. Отличительными свойствами данных ингибиторов является низкая оптимальная концентрация и универсальность. Наиболее вероятный механизм защитного действия органических и олигомерных ингибиторов заключается в образовании малорастворимых соединений с ионами железа с последующей адсорбцией олигомерного компонента.
2. На основе проведенных гравиметрических исследований и определения таких параметров, как ток коррозии, скорость коррозии и степень защиты был установлен состав ингибирующих композиций и определены оптимальная температура и концентрация.
3. Результаты испытаний показали, что в присутствии ингибитора состав исследуемого металла изменяется вследствие его поверхностной адсорбции. фосфатдиметилломочевина действует как анионный ингибитор на поверхности металла.

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. Гильмутдинов Б.Р. Технология использования вспененных ингибирующих композиций в условиях солеотложения и коррозии при добыче нефти Автореф. дис. канд. хим. наук. Уфа, 2010. -24 с.
4. Вигдорович В.И., Синютина С.Е. Универсальный ингибитор коррозии и наводороживания углеродистой стали Ст.3. в средах, содержащих H_2S и CO_2 . Вестник ТГТУ. 2008. Т14. №1. –С. 128-139.
5. 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.
6. Килимник А.Б., Гладышева И.В. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии // Учебное пособие. – Тамбов, 2008. 80 с.
7. Чиркунов А.А. Пассивация низкоуглеродистой стали ингибиторами ИФХАН-39 и фосфонатами // «Физико-химия-2009» Московская конф.– конкурс молодых учёных, аспирантов и студентов. 1-4 декабря 2009 г. –С. 115.
8. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений. -М., 1968. «Наука». 333 с.

9. Исламутдинова А.А., Гайдукова И.В. Получения и защитные свойства ингибиторов коррозии на основе бор-, азотсодержащих соединений. Журнал «В мире научных открытий», 2010. №4, Часть 6. -С. 23-24.
10. Цыганкова Л.Е., Фоменков О.А., Комарова О.В. Защита углеродистой стали рядом ингибиторов в имитате пластовой воды, насыщенной H_2S и CO_2 . Конденсированные среды и межфазные границы. 2009.Т.10. №4. –С. 287-292.
11. Плетнёв М.А, Захаров А.И., Решетников С.М. Влияние алифатических аминов на коррозию стали в нейтральных средах. Вестник Удмуртского университета. 2008. Вып. 2. –С. 12-18.
12. Павлухина Л.Д. Ракчеева Л.В. и др. Обработка оборотной воды в системе водооборота в ОАО «Воскресенские минеральные удобрения»// Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования: Доклады, тезисы конф. – М., 2003. – С. 57–61.
13. E.S. Beardwood. Anti-scale and corrosion inhibitor. Canadian Patent №1340659, Int. Cl. C02F 5/14, 1999.
14. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И.В.Семеновой. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. 336 с.
15. Современные методы исследования и предупреждения коррозионных разрушений: Тезисы докладов / Отв.ред. С.М.Решетников, Л.Л.Макарова. Ижевск: издательский дом «Удмуртский университет», 2001, 140 с.
16. Решетников С.М., Макарова Л.Л., Современные методы исследования и предупреждения коррозионных разрушений: Материалы

IV Межд. школы-семинара //Отв.ред. Ижевск: издательский дом «Удмуртский университет», 2003., -С. 132.

17. Khaled K.F. Theoretical study of the structural effects of polymethyleneamines on corrosion inhibition of iron in acid solutions // *Electrochimica Acta.* – 2005.

18. Фахретдинов П.С., Борисов Д.Н., Романов Г.В., Ходырев Ю.П., Галиакберов Р.М. Ингибиторы коррозии из ряда амион- и аммониевых соединений на основе α -олефинов и оксиэтилированныхнонилфенолов. Нефтегазовое дело. 2008. –С. 96–114.

19. Зуб В.Я., Бережницкая О.С., Мазруенко Е. А.. Синтез β -дикетонантных комплексов Cu (II) и Cu (I) с гидразином и трифенилфосфином как прекурсоров для CVD синтеза металлических медных пленок //Укр. хим. журн. –Киев, 2001.-№8 (67).-С.75-79.

20. Богута Д.Л., Руднев В.С., Яровая Т.П., Кайдалова Т.А., Гордиенко П.С. О составе анодно-искровых покрытий, формируемых на сплавах алюминия в электролитах с полифосфатными комплексами металлов //Журн. приклад. хим. –М., 2002.-№ 10 (78).-С.1639-1642.

21. Жуманиязов М.Ж., Юлдашев Н.Х., Дюсебеков Б.Д., Ходжаев О.Ф. Анतिकоррозионные свойства покрытий на основе фосфатов// Узб. хим. журн. –Ташкент, 2003.-№ 2.-С.47-51.

22. 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.

23. Таджиходжаев З.А. Эффективное использование внетехнологического сырья производств при получении ингибирующих композиций // Журн. приклад. хим. –М., 2003.-№ 3 (76).-С.411-413.

24. Вигдорович В.И., Синютина С.Е., Кривеицова Е.Н., Бокарева Л.В. Влияние природы органических аминов и температуры на коррозию и наводороживание углеродистой стали в слабокислых сероводородсодержащих средах // Химия и хим. техн.–Иваново, 2002. - № 5 (45). -С. 46-50.

25. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Зарапина И.В., Шель Н.В. Взаимосвязь кинетика восстановления ионов водорода на железе и потока диффузии водорода в углеродистую сталь в растворах системы $C_2H_4(OH)_2-H_2O-HCl-C_2H_5N$ // Химия и хим. техн.–Иваново, 2006.-№6 (49).-С.93-99.

26. Lendvay-Gyorik G., Meszaros G., Lengyel B. In Proceedings of the 9 th European Symposium on Corrosion Inhibitors // Ferrara University. Ferrara. 2000. -№ 2. -P. 725.

27. Салиджанова Н.С., Баратов Я.Ш. Технологические свойства композиций на основе полимерных аммониевых четвертичных солей в качестве ингибиторов коррозии // Комп. материалы. –Ташкент, 2005.- №3.-С.28-29.

28. Blin F. et.al. Forsyth. Interaction of rare earth cinnamate corrosion inhibitors with mild steel. Eurocorr, EFC, Budapest, 2003.

29. 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.

30. Вигдорович В.И., Таныгина Е.Д., Петрова О.С. Связь природы составов на базе ряда ПАВ в алканах C_8-C_{15} с их водопоглощением и защитной эффективностью при коррозии углеродистой стали // Химия и хим. техн. –Иваново, 2004. -№ 3 (47). -С. 14-20.

31. Гаджиев М.М., Байрамов М.Р., Мирзоева М.Р., Гусейнова Р.А. Джавадов М.А. Изучение ингибирующих свойств ксантогеновых эфиров циклогексана // Химия и хим. техн. -2006. -№11 (49). -С. 40-42.
32. Boffardi В.Р., Sherbondy А. Control of lead corrosion by chemical treatment. // Corrosion. -USA. 1991. -№ 12. -Р. 966-975.
33. Селянинов И.А. // Адсорбция 2-меркаптобездотиазола на медной поверхности из нейтрального фосфатного раствора. Москва 2009. С.114.
34. Кузенков Ю.А., Олейник С.В. // Бесхроматные конверсионные покрытия на алюминиевом сплаве В95 с различной термообработкой М.:. 2009.-С. 112.
35. Селянинов И.А. // Адсорбция 2-меркаптобездотиазола на медной поверхности из нейтрального фосфатного раствора. М., 2009. С.114.
36. Чиркунов А.А.// Пассивация низкоуглеродистой стали ингибиторами ИФХАН-39 и фосфонатами. М.:, 2009. С. 91-115.
37. Вагапов Р.К., Игошин Р.В., Кузнецов Ю.И., Цирюльникова Н.Б // Практика противокоррозионной защиты. М, 2009. №3. (53) .-С.19-26.
38. Эшмаматова Н.Б., Холиков 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.
39. Eshmatova N.B. Protection of carbon steel from corrosion by high – effective oligomeric inhibitors// 51-th International Scientific conference МНСК-2013. Novosibirsk, 2013. –Р. 59.
40. Эшмаматова Н.Б., Акбаров Х.И., Холиков А.Ж., Раббимкулова Ш.Б. Исследование аминокислотсодержащих ингибиторов коррозии в

агрессивных средах//“Ишлаб чиқариш корхоналарининг долзарб муаммоларини ечишда инновацион технологияларнинг аҳамияти” “Респ. илмий-техн. анжуман” Қарши, 2013. –С. 216-217.

41. Эшмаматова Н.Б. Разработка композиции ингибиторов коррозии металлов с использованием аминосодержащих реагентов//“Экологик мувозанатни сақлаш, чиқиндисиз технология ишлаб чиқиш ва барқарор ривожланишда таълим-тарбия муаммолари ва истиқболлари” – Нукус, 2013. -С. 206-207.

42. 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.

43. 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.

44. Эшмаматова Н.Б., Акбаров Х.И. Квантово-химические характеристики органических противокоррозионных ингибиторов // Кимёвий технология, назорат ва бошқарув. Ташкент, 2017. -С. 17-21.

45. 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.**