

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 666.7.965.2

ХИКМАТУЛЛАЕВ ХАМИДУЛЛА ФАТХУЛЛАЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ
ОБОРУДОВАНИЯ, ЭКСПЛУАТИРУЕМОГО В КИСЛЫХ СРЕДАХ**

ДИ С С Е Р Т А Ц И Я

На соискание степени магистра

**по специальности: 5А320305 – Машины и аппараты химических
производств и предприятий строительных материалов**

Научный руководитель
к.х.н., доцент

Кадилова З.Ч

Ташкент-2017

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
I. АНАЛИЗ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ, ПРИКЛАДНЫХ И ЭМПИРИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТОВ, ИЗЛОЖЕННЫХ В ДРУГИХ ИСТОЧНИКАХ.....	7
1.1. Применение ингибиторов в кислых средах.....	7
1.2. Классификация ингибиторов кислотной коррозии и общие требования, предъявляемые к ним.....	9
1.3. Ингибиторы коррозии на основе комплексов переходных металлов и азотсодержащих алифатических и ароматических соединений	17
1.4. Ингибиторы на основе азотсодержащих алифатических и ароматических соединений.....	43
II. ОПИСАНИЕ МЕТОДИК ИССЛЕДОВАНИЯ.....	55
2.1. Методика расчета	55
2.2. Экспериментальная установка для определения ингибиторной активности.....	57
III. ИЗЛОЖЕНИЕ ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	60
3.1 Количественное соотношение структуры - активность (Quantitative Structure–Activity Relationship (QSAR))	60
3.2. Квантово- химическое исследование некоторых производных бензимидазола как ингибиторов коррозии.....	63
3.2. Экспериментальное подтверждение ингибиторной активности	68
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	71
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	73
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	75

Введение

Во многих технологических процессах в качестве рабочих сред используются кислоты или различного рода кислые среды. Общеизвестно широкое применение соляной и серной кислот для травления металлов и сплавов с целью удаления технологической окалины и ржавчины. Кислоты используются для снятия накипи и минеральных отложений в теплообменниках, опреснителях морской воды, системах охлаждения дизелей и двигателей внутреннего сгорания, для дезактивации оборудования атомных электростанций, в качестве электролитов в топливных элементах, компонентов ракетных топлив и т.д. Серлянокислотные обработки нефтяных и газовых скважин применяют для дополнительного притока нефти и газа. Ряд отраслей промышленности имеет дело с кислыми средами. Так, в химической промышленности большинство синтезов протекает в кислых средах или с образованием кислых продуктов, не говоря уже о получении самих кислот. В нефтяной и газовой промышленности приходится иметь дело с кислыми природными водами, а в нефтеперерабатывающей — с кислотами, появляющимися в процессе переработки нефти.

Использование кислых технологических сред, а также применение кислот для различного рода технологических операций приводят к интенсивной коррозии металлического оборудования, трубопроводов, емкостей, машин, агрегатов, арматуры и т. Так, например, интенсивной коррозии подвергается оборудование нефтеперерабатывающих заводов, где в ходе технологического процесса переработки нефти образуются соляная, сероводородная, уксусная, нафтеновая кислоты. В нефтегазодобывающей промышленности коррозии подвержены оборудование скважин, насосно-компрессорные трубы, установки сбора и перегонки нефти и газа из-за наличия сопутствующих кислых газов: сероводорода, углекислоты. В химической промышленности коррозионному разрушению подвергаются

емкости для хранения кислот, реакторы, перекачивающие насосы (например, крыльчатки насосов, перекачивающих «катализат» в производстве уксусного альдегида, выходят из строя через 2—3 сут). Химическая обработка металлоизделий, проката, труб, проволоки в кислотах и кислых средах вызывает интенсивное растворение металла и значительные безвозвратные потери его. Считают, что при травлении окалины с поверхности стальных горячекатанных полос в кислотах теряется от 2 до 4 % протравливаемой стали, что при годовом производстве в 150 млн. т составляет 3—6 млн. т металла. Еще более опасны сопутствующие равномерной коррозии процессы локальной коррозии, наводороживания, коррозионного растрескивания, усталостного разрушения сталей.

Актуальность работы. В целом можно констатировать, что в любой отрасли производства, где используются кислоты или кислые среды, существует проблема защиты металла от коррозионного разрушения. Как бы ни была хорошо разработана технология того или иного процесса, она не может быть реализована в производстве без решения вопроса защиты соответствующего оборудования, соприкасающегося с агрессивной кислой средой. Необходимость защиты от коррозии диктуется и всем ходом научно-технического прогресса. Наличие проблем, связанных с коррозией, сдерживает научно-технический прогресс, затрудняя создание новых технологий, создает неуверенность в надежности работы оборудования, порождает опасность загрязнения окружающей среды. Поэтому защита от коррозии оборудования, работающего в условиях воздействия на металл кислых агрессивных сред, является важной народнохозяйственной задачей.

Одним из наиболее эффективных способов защиты от кислотной коррозии является применение ингибиторов.

Целью научной работы являлось выявление корреляционной зависимости противокоррозионной активности (P, %) имидазола и различных

производных бензимидазола при коррозии железа в 1 М растворах HCl с некоторыми расчетными квантово-химическими параметрами.

Объект и предмет исследования: ряд соединений из класса бензимидазолов – ингибиторов коррозии

Методы исследования: Теоретические вычисления были выполнены на ограниченном методом Хартри-Фока (RHF), используя SCF-МО полуэмпирические методы MINDO/3, MNDO, PM3 и AM1 в пакете программ Hyper Chem 7.0, Accelrys MS Modeling 3.0.1. Первоначальная оценка конфигураций всех структур была получена методом молекулярной механики, далее проводилась полная оптимизация всех геометрических параметров (длины связи, углы, торсионные углы), используя полуэмпирические квантово-химические методы MINDO/3, MNDO, PM3, AM1.

Научная новизна: Впервые найдена корреляция при применении расчетов методами MINDO/3 (для молекул непланарной структуры) и AM1 (для молекул планарной структуры). Коэффициенты корреляции были выше 60%, что принято допустимым при квантово-химических исследованиях коррозии.

Наблюдается хорошая корреляция между разницей энергий электронов для протонированной формы и свободной молекулы ингибитора ($\Delta E_{эл}$), рассчитанных по методу PM3.

Практическая ценность: В результате расчета электронных структур ряда ингибиторов коррозии из класса бензимидазолов и проведения регрессионного анализа ингибирующей активности, получены уравнения связывающие антикоррозионное действие, энергию граничных орбиталей, заряды на гетероатомах азота и разницы энергий электронов для протонированной формы и свободной молекулы ингибитора, что позволит проводить направленный синтез соединений с заранее заданными ингибиторными свойствами.

Реализация работы. Разработан способ защиты от коррозии путем применения нового антикоррозионного ингибитора на основе бензимидазолов,

структура которого было установлена на основе машинного направленного анализа. Полученный ингибитор может быть применен при защите оборудования работающего в солянокислых средах.

Область применения – химическая, машиностроительная, металлургическая.

Апробация работы – основные положения и результаты работы докладывались на Республиканской научно-практической молодых ученых ТКТИ «Умидли кимёгар-2017», Республиканской научно-практической конференции, посвященной 85-летию академика А.Г.Ганиева по аналитической химии, 2017 г, Термез.

Структура диссертационной работы . Работа состоит из введения, 3 глав, заключения, , списка цитированной литературы. Работа изложена на 80 странице компьютерного текста, включая список литературы, 2 таблиц и 3 рисунков.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

I. АНАЛИЗ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ, ПРИКЛАДНЫХ И ЭМПИРИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТОВ, ИЗЛОЖЕННЫХ В ДРУГИХ ИСТОЧНИКАХ

1.1. Применение ингибиторов в кислых средах.

Ингибиторами кислотной коррозии называют вещества, наличие которых в кислоте или кислой среде в небольших количествах приводит к значительному торможению или почти полному подавлению коррозии. Ингибиторы вводят обычно в небольших количествах, не превышающих 5 г/л. Для кислых сред в качестве ингибиторов используются преимущественно органические соединения и в меньшей мере — неорганические. Широкое применение имеют смеси органических веществ, представляющих собой в большинстве случаев отходы химических производств, в той или иной степени, модифицированные для придания им необходимых свойств.

Использование ингибиторов по сравнению с другими методами защиты от коррозионного разрушения имеет ряд преимуществ: не требуется изменения существующих технологических процессов, улучшаются санитарно-гигиенические условия труда, сокращаются простои оборудования, возможна замена дефицитных, дорогостоящих сталей (например, нержавеющей) обычными углеродистыми. Проведенные в последнее время исследования показали, что, защищая металл от коррозии, ингибиторы одновременно могут сохранять, а в некоторых случаях и существенно повышать механические характеристики металлов и сплавов (прочность, пластичность), подавлять коррозионное растрескивание, повышать усталостную прочность сталей и т. п. В ряде случаев применение ингибиторов позволило улучшить технологические параметры некоторых процессов (теплопередачу, гидродинамические условия потоков и т. п.),

интенсифицировать процесс, повысить качество продукции и получить значительный экономический эффект.

В настоящее время ингибиторы можно применять практически в любой отрасли промышленности, где используются кислые среды. Применение ингибиторов в нефте- и газодобывающей промышленности значительно увеличивает срок службы оборудования и трубопроводов, транспортирующих нефть и газ. Известно, что некоторые нефтяные и газовые месторождения не могли быть пущены в эксплуатацию по причине интенсивной коррозии оборудования до тех пор, пока не были найдены и применены эффективные ингибиторы коррозии. В настоящее время нефте- и газодобывающая промышленность является крупнейшим потребителем ингибиторов коррозии.

Весьма эффективно применение ингибиторов в металлургической промышленности при травлении проката, труб, стальных изделий, а также в машиностроении при травлении изделий перед окраской, эмалированием, нанесением гальванических и химических покрытий. В некоторых случаях применение ингибиторов коррозии при травлении является необходимым условием получения высококачественной продукции. Так, при травлении в серной кислоте углеродистых сталей с повышенным содержанием фосфора, на Череповецком металлургическом заводе регулярно получали брак. Добавка в кислоту ингибитора позволила полностью избежать брака.

Широко применяют ингибиторы в теплоэнергетике для кислотных промывок оборудования от различного рода минеральных отложений, накипи, что позволяет значительно увеличить теплопередачу и повысить эффективность работы станций.

Используют ингибиторы и в пищевой промышленности, при кислотных очистках оборудования сахароваренных заводов, емкостей, предназначенных для хранения и перевозки молочных и других пищевых продуктов.

Можно отметить и такие случаи, когда создание специальных ингибиторов определяло развитие той или иной отрасли техники. Так, использование сильных окислителей в ракетной технике стало возможным лишь благодаря разработке ингибиторов, эффективно подавляющих коррозию металла корпуса ракеты, а создание некоторых видов химических источников тока — после разработки ингибиторов, предотвращающих коррозию электродов.

1.2. Классификация ингибиторов кислотной коррозии и общие требования, предъявляемые к ним

Единой классификации ингибиторов кислотной коррозии не существует. Условно ингибиторы можно классифицировать по механизму действия, по химическому составу, по виду агрессивной среды, по назначению.

По механизму действия все ингибиторы, независимо от их химического состава, виду агрессивной среды, назначения делят на 2 группы: адсорбционные и пассивирующие. Адсорбционные ингибиторы по характеру торможения электродных процессов делят на катодные, анодные, смешанные (2.1),

По химическому составу ингибиторы для кислых сред можно разделить на индивидуальные вещества, комбинированные (смеси веществ) и ингибиторы на основе полупродуктов и отходов химической, нефтехимической, целлюлозно-бумажной и т. п. промышленности в той или иной степени модифицированные.

Индивидуальные химические вещества,

Образуют большую группу ингибиторов, которые можно разделить на 2 типа: органические и неорганические. Органические ингибиторы — наиболее многочисленная группа — подразделяются в свою очередь на углеводороды и гетероциклы.

Среди углеводов, проявляющих ингибирующие свойства в кислых средах, наиболее известны ненасыщенные ацетиленовые соединения и соединения с двойной связью, например замещенные акриловой кислоты.

Углеводороды и гетероциклы в зависимости от функциональной группы или гетероатома, входящих в состав молекулы, можно разделить на азот-, кислород-, серу-, фосфорсодержащие, элементоорганические (селен, теллур, сурьма, кремнийорганические) и металлоорганические ингибиторы.

Азотсодержащие ингибиторы — самая многочисленная группа ингибиторов. Среди азотсодержащих углеводов наиболее широко представлены алифатические амины: первичные $R - NH_2$, вторичные $R_2 - NH$, третичные $R_3 - N$, четвертичные соли аммония R_4N^+ , замещенные гидразины $NH_2 - NH - R$ или $R_1 - NH - NH - R_2$; азосоединения $R - N = N - R$; альдимины $R_2C = NH$, шиффовы основания $R - CH = N - CH_2 - R$, различные полиамины, например этиленамины $NH_2 - CH_2 - [- NH - CH_2 - CH_2 - NH -] - CH_2 - NH_2$, а также циклические амины, которые в свою очередь делятся на алициклические и ароматические. Из алициклических аминов в качестве ингибиторов кислотной коррозии наиболее известны

производные гексаметиленмина $(CH_2)_6 - NH$, из ароматических — замещенные анилины $R - C_6H_4 - NH_2$. Из гетероциклических азотсодержащих соединений наиболее известны замещенные пиридина, хинолина, акридина, пиперидина, пиперазина, триазина, имидазола, имидазолина, пирролидина, индола, бензпиррола, а также их четвертичные соли.

Среди *кислородсодержащих соединений* ингибирующие свойства в кислых средах проявляют алифатические и ароматические моно- и дикарбоновые кислоты, алифатические одно-, двух- и трехатомные спирты и их замещенные, производные фенолов, альдегиды, оксиальдегиды и оксикислоты. Из гетероциклических кислородсодержащих соединений в качестве ингибиторов известны замещенные фурана, тетрагидрофураина.

Серусодержащие ингибиторы — довольно многочисленная группа, из которых наиболее распространены тиолы (меркаптаны), тиоальдегиды, органические сульфиды, дисульфиды, полисульфиды, сульфоксиды, тиофен и его замещенные.

Из *фосфорорганических соединений* ингибируют коррозию в кислых средах Фосфониевые соли R_4PX где X — анион, преимущественно Cl^- , Br^- , I^- ; эфиры фосфорной кислоты $(HO)_2P(O)OR$; замещенные арил(алкил)фосфоновой кислота $RP(O)(OH)_2$ и другие соединения. Особую группу составляют *полифункциональные ингибиторы*, содержащие в своем составе несколько различных функциональных групп или гетероатомов, например N и S; N и O; P и N; N, O, S и т. п. К таким ингибиторам относятся замещенные тиазола, тиазина, изопертиоциановой кислоты, фенотиазина, морфолина, оксазола, тиофосфорной, тетрафосфорной селениофосфорной кислоты, фурфурола, а также аминокислоты, аминокислоты, амиды, алкилоламида, органические роданиды $R-CNS$, тиурамы $R_1(R_2)NC(S)SS-C(S)N(R_1)R_2$, дитиокарбаматы $[R_2NC(S)S]_2Zn$, углеводы, алколоиды и многие другие соединения.

Из других элементоорганических соединений в качестве ингибиторов кислотной коррозии известна немногочисленная группа кремнийорганических, теллур селенорганических соединений. Среди кремнийорганических соединений ингибирующими свойствами обладают силаны R_4Si , некоторые силаны — $Si(R_2)-NH-$ — $Si(R_2)-$ и силоксаны — $Si(R_2)-O-Si(R_2)-$. Из теллурорганических соединений исследованы производные теллурмочевины $Te = C(NH_2)NHR$ диарилтеллуриды $(4-R-C_6H_4-Te)_2$. Отмечается, что теллурорганические соединения, являясь (ингибиторами, стимулируют наводороживание сталей.

Металлоорганические соединения почти не исследованы в качестве ингибиторов кислотной коррозии. Сообщается об ингибирующих свойствах

диалкил(арил)олова, тетраалкилолова, алкилцииковых солей $C_nH_{2n}ZnX$, где $X = Cl^-$, Br^- , I^- органических хелатах меди, хрома, железа.

Из неорганических ингибиторов исследованы соли As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} и др.

Комбинированные ингибиторы

К комбинированным ингибиторам относят: 1.) смеси индивидуальных органических веществ, 2) композиции, составленные из неорганических и органических веществ, 3) продукты конденсации, представляющие собой смеси органических веществ, получаемые при строго определенных условиях (соотношение реагирующих компонентов, температура, продолжительность реакции и т. п.).

Для приготовления *ингибирующих смесей органических веществ* обычно используют соединения, проявляющие аддитивность защитного действия или синергизм. Наиболее распространены смеси на основе уротропина с ацетиленовыми соединениями, пиридиновыми и хинолиновыми основаниями, промышленными ингибиторами и др. веществами; на основе тиомочевины, каптакса, органических роданидов, дитиокарматов с азотсодержащими соединениями; смеси алкалоидов; альдегидов с азотсодержащими соединениями и т. п.

Композиции неорганических и органических веществ обычно состоят из солей тяжелых металлов Sn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} (в виде хлоридов или сульфатов) и азотсодержащих, ацетиленовых или серусодержащих органических веществ. Весьма эффективны смеси хлоридов мышьяка, сурьмы, висмута с ингибитором ПБ-5 и др. азотсодержащими соединениями. К этой группе относятся и смеси солей галогенидов (KBr , KI , $NaCl$) с азотсодержащими органическими веществами.

Из *продуктов конденсации* наиболее известны в качестве ингибиторов кислотной коррозии ПБ-5 (продукт конденсации анилина с уротропином), БА-6, БА-12, В-2, БП (продукты конденсации бензиламина или хлористого бензила с уротропином, альдегидами), ПКУ (продукт

конденсации уротропина), ГМУ, ГМВ, ГМК (продукты конденсации гексаметиленмина с альдегидами) и др. Эффективны в качестве ингибиторов в кислых средах продукты конденсации альдегидов с азотсодержащими (анилином, меламином, пиридиновыми основаниями, алифатическими аминами, аммиаком), серусодержащими (тиомочевинной и ее производными, гуанидином, меркаптанами, меркаптотиазолами, сероводородом) и фосфорорганическими соединениями, а также с серусодержащими соединениями.

Ингибиторы на основе полупродуктов и отходов промышленности

Подавляющее большинство ингибиторов, применяемых в практике защиты от кислотной коррозии — промышленные отходы и полупродукты. Представляют обычно смеси различных веществ непостоянного состава. К подобного рода промышленным отходам и полупродуктам относятся:

азотистые основания, выделяемые из различных фракций каменноугольных, древесноугольных и буроугольных смол, а также сланцевых и нефтяных масел. На основе этих отходов созданы ингибиторы КХО, КХК, КХ-2, ТМ, С-5, С-5У и др.

антраценовое масло и сырой антрацен, обработанные при определенных условиях серной кислотой; известно до 30 различных ингибирующих композиций на основе этих отходов, среди них «Антра».

отходы и продукты производства органических ускорителей вулканизаций каучука, например альдегидамины гуанидины, дитиокарбаматы, тиурамы, тиазолы (ингибитор ПБ, каптакс), а также кубовые остатки от разгонки алкилпиридинов (ингибиторы Й-1-А, И-1-В, И-2-В, «Север» и т. п.).

отходы сахарного и крахмало-паточного производства, содержащие в основном углеводы (ингибиторы ЭК, ЭК-2, mosto, ксилит и т. п.).

надсмольные и подсмольные воды, кислые гудроны, коксохимических, нефте-и сланцеперерабатывающих производств, содержащих смеси тяжелых пиридиновых оснований, хинолинов, фенолов;

на основе этих отходов созданы ингибиторы ТПО ОПИ (смесь хинолинов), деэмульгатор сланцевый (СТУ27-1), фенолы сланцевые (ТУ-38-10935—75).

отходы при очистке сырого бензола и его фракций, нафталина, антрацена, фенолов, парафина, продуктов перегонки нефти, масел, содержащие в основном азотистые основания

кубовые остатки при получении спирта, уксусной кислоты, содержащие альдегиды, высшие спирты, эфиры и другие кислородсодержащие соединения (пеио-реагент ПР).

сульфитиеллюлозные щелока, содержащие значительные количества лигни-пов, лигносульфоновой кислоты, ее аммонийных солей; обладают высокой пеио-образующей способностью, используют в качестве пенообразователей к травильным ингибиторам (концентрат сульфитно-спиртовой барды КБЖ).

Ранее, 30—40 лет назад, в качестве ингибиторов широко применяли отходы производства масличных семян: жмыхи конопли (присадка Ж-1), кориандровые жмыхи (отходы эфиромасличного производства), жмыхи льняные, подсолнечные, хлопковые. Использовались также в качестве добавок к травильным растворам водные вытяжки из листьев, стеблей, коры и корней различных растений (опийный мак, чистотел, кора и листья хинного дерева, орехов каштана, мыльного корня и т.п.); защитное действие таких ингибиторов принадлежит алкалоидам ила лубильным веществам (например, таннину). Широко применялись в 40—50 годы животные отходы кожевенного, желатино-клсеваренного производства, отходы боен, подвергнутые сернокислотной обработке (присадки для травления сульфошлямы, ингибитор КС и т.п.). Известно также применение в качестве ингибиторов измельченных торфа, сапропеля, сапрокола и т. п., обработанных серной кислотой. В иогледние 10—15 лет эти ингибиторы почти не применяются в отечественной практике.

Ингибиторы на основе отходов нашли наиболее широкое применение в промышленности, поскольку стоимость их невысока, и они имеют широкую

сырьевую» базу. Однако для ингибиторов этого типа характерны следующие недостатки: не всегда достаточно высокая эффективность, нестабильность состава (состав отходов зависит от технологии получения основного продукта, а технология может изменяться), наличие балластных веществ, способность претерпевать химические превращения (осмоление, разложение), выпадать в осадок, коагулировать. Поэтому к использованию ингибиторов на основе отходов необходимо подходить, дифференцировано: учитывать их химический состав, тип и агрессивность кислот, среды, рабочие температуры и др. специальные требования, зависящие от условий применения.

По назначению все ингибиторы, применяемые для защиты в кислых средах, можно разделить на следующие группы: 1) ингибиторы травления; 2) ингибиторы для химических очисток оборудования от различного рода отложений; 3) ингибиторы для защиты оборудования нефтяных и газовых скважин при соляно-и пенокислотных обработках; 4) ингибиторы для защиты нефтяных и газовых, скважин, оборудования от воздействия кислых сероводородных сред; 5) ингибиторы для химических источников тока, 6) ингибиторы для защиты оборудования химических, нефтехимических и др. производств, где используются неводные кислые среды (например, метанольные, этанольные или этиленгликолевые растворы хлористого водорода).

Эта классификация не является достаточно полной и точной вследствие многообразия технологических процессов и производств, где постоянно или кратковременно применяются кислые среды. Однако она весьма полезна, так как позволяет целенаправленно подбирать ингибиторы в соответствии с теми требованиями, которые предъявляет конкретное производство.

В пределах каждой группы ингибиторов, предназначенных для травления, химических очисток и т. п. их, в зависимости от природы кислоты, можно подразделить на: 1) ингибиторы для минеральных кислот

(серной, соляной, азотной, фосфорной и т.д.); 2) ингибиторы для органических кислот (уксусная, лимонная, фталевая, сульфаминовая, оксиэтилидендифосфоновая и т. д.); 3) ингибиторы для; кислых сероводородных сред; 4) ингибиторы для неводных кислых сред.

Такое деление ингибиторов учитывает специфику действия кислой среды, ее анионный состав и позволяет более дифференцированно подходить к подбору ингибиторов.

Независимо от условий эксплуатации, ингибиторы должны удовлетворять следующим общим требованиям: 1) обладать высокой эффективностью защитного действия; 2) быть технологичными и дешевыми; 3) не нарушать технологического процесса; 4) отвечать требованиям санитарно-гигиенических норм; 5) не создавать угрозу загрязнения окружающей среды.

Однако многообразие условий протекания коррозионных процессов выдвигают наряду с общими требованиями, свои специфические требования, вытекающие из особенностей того или иного производства. Так, например, при травлении прожата необходимо, чтобы применяемый ингибитор имел высокую эффективность в определенном температурном интервале (50—95°C), не тормозил скорость растворения окалина, был устойчив к окислителям, стабильным в присутствии солей, железа, совмещался с пенообразователями, не изменял механические характеристики металла, улучшал качество поверхности (препятствовал растравливанию поверхности), обладал последствием.

Подобные примеры можно было бы продолжить. Однако следует отметить один из важнейших моментов, связанных с применением ингибиторов, а именно: при использовании того или иного ингибитора следует обращать внимание на весь комплекс проблем, связанных с защитой металла от коррозии. Ингибиторы должны не только защищать от коррозии, но и сохранять практически важные свойства металла, не влияя на дальнейшие технологические операции, которым, может

подвергаться изделие. Так, например, при технологических операциях подготовки изделий из высокопрочных углеродистых сталей под гальванические покрытия (травление) ингибитор должен не только способствовать получению хорошей поверхности, но и эффективно препятствовать локальным процессам, приводящим к катастрофическим разрушениям (растрескиванию). При травлении пружинных изделий необходимо, чтобы ингибитор предотвращал водородное охрупчивание. Таким образом, лишь на основе комплексной оценки можно делать вывод о целесообразности применения того или иного ингибитора для конкретных коррозионных сред.

Из сказанного можно сделать заключение, что многообразие требований и условий протекания коррозионных процессов не позволяют создать ингибитор, пригодный для защиты во всех условиях, для всех металлов.

1.3. Ингибиторы коррозии на основе комплексов переходных металлов и азотсодержащих алифатических и ароматических соединений

Ингибирующие свойства комплексов d-элементов в водных растворах за последние десятилетия привлекли внимание многих исследователей. Промышленная доступность таких комплексонов, относительно малая токсичность в сочетании с высокой реакционной способностью обусловили повышенный интерес к ним как к перспективным ингибиторам коррозии черных и цветных металлов. В начале 70-х годов прошлого века [1, 2] было установлено, что такие фосфонаты, как оксиэтилидендифосфовая (ОЭДФ) и нитрилотриметилфосфовая (НТФ) кислоты и их комплексы с цинком (ОЭДФ Zn, НТФ Zn), могут не только конкурировать с уже известными ингибиторами, но и превосходят их во многих случаях, например, в жестких водах при повышенной температуре или наличии жестких экологических требований. Исследования, проведенные в этом направлении, можно

разделить на два основных направления: поиск синергических и стабилизирующих добавок и изучение свойств новых фосфорсодержащих комплексонов с целью нахождения более эффективных соединений, чем ОЭДФ и НТФ [3 - 7].

В последние годы 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 (в частности, когда сам защищаемый металл относится к переходным). 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.

Авторами [8] синтезированы и исследованы новые соединения на основе полимолибдатов, ароматических и алифатических аминов, а также гидразидов некоторых органических кислот как вещества, которые могут быть использованы в качестве сырья для создания экологически чистых ингибиторов. Состав соединений имеет общую формулу $R_nMo_3O_{10} \cdot xH_2O$, где R - органические азотсодержащие соединения.

Контроль химического состава соединений проводили путем их элементного анализа, индивидуальность подтверждали рентгенографическим методом.

Для выяснения механизма взаимодействия органических аминов с полимолибденовой кислотой снимали инфракрасные (ИК) спектры синтезированных соединений в растворе KBr .

Термографические исследования выполняли на дериватографе в атмосфере аргона при температурах в интервале от 20 до 600 °С со скоростью нагрева образцов 10 град/мин.

Ингибирующую способность органосодержащих полимолибдатов в водных растворах оценивали гравиметрическим и импедансометрическим методами.

Синтез органополимолибдатов проводили, нейтрализуя молибденовую кислоту соответствующим органическим основанием. Осадок отфильтровывали, промывали водой или спиртом и высушивали.

Анализ ИК-спектров показал, что донорные атомы органических лигандов, присоединяясь к цепи MoO_3 , вызывают перераспределение электронной плотности и перестройку связей в молекулах комплексов, в результате чего устанавливается координация органических катионов с молибденом через атом азота аминогрупп и формируется адсорбционный центр комплексного соединения. Координация гидразидов некоторых кислот с молибденом в оксокомплексах происходит также через атом азота аминогруппы. Происходит также дополнительная координация молекул гидразидов через атом кислорода. Кислород при этом выступает как второй донорный центр. В ИК-спектрах синтезированных комплексов появляется ряд полос, отсутствующих у исходных соединений, что можно отнести к валентным колебаниям молибденокислородной полимерной цепи.

Полученные соединения (в дальнейшем - ингибиторы, обозначаемые соответствующими аббревиатурами) превосходят исходные по своей ингибирующей эффективности. Например, при экспонировании в течение месяца образцов из стали 20 в воде ($pH\ 7,5$), имеющей окисляемость 12 (мгО)/л, скорость коррозии металла составляет 84,5 мг/(м²·ч). При введении в воду 0,1% ингибитора БТ-Мо скорость коррозии уменьшается до 9,2 мг/(м²·ч), что соответствует степени защиты 89,1%. При тех же условиях степень защиты, проявляемая органическим амином БТ, равна 23,7%.

По мнению исследователей [8], ингибирующие свойства комплексных органополимолибдатов связаны с природой и строением органического катиона. Высокие защитные свойства в воде имеют, в частности, полимолибдаты оснований, содержащих бензильный радикал (БТ-Мо, Б-Мо), насыщенные амины (ЭТА-Мо), оксигруппы (ОА-Мо), гидразиды (НГ-Мо). Степень защиты стали 20 этими веществами в водной среде достигает 93 - 99%. Импедансометрические исследования показали, что они хемосорбируются на поверхности стали, снижая емкость рабочего электрода в 7 - 10 раз в широком диапазоне значений электродного потенциала (от - 600 до +1500 мВ).

Хемосорбция ингибиторов происходит, очевидно, в результате взаимодействия комплексного аниона с электронами незавершенных d-орбиталей железа, а также вследствие адсорбции катионов аминов на смежных участках металлической поверхности, вызывающей непосредственное взаимодействие атомов азота с металлом. При введении в воду ингибитора НГ-Мо донорный кислород образует дополнительную связь с ионами на поверхности стали, способствующую уплотнению адсорбционного слоя и повышению его защитных свойств.

Некоторые ингибиторы обладают высокой защитной способностью в биологически активных средах. В частности, ингибиторы БТ-Мо, ОА-Мо и НГ-Мо при концентрации 0,1% в биологической воде, экспозиции в ней в течение 30 суток и температуре 25 °С замедляют коррозию стали 20 на порядок и более. Титр сульфатредуцирующих бактерий при этом снижается с 10^7 до 10 кл/мл. В аналогичных условиях известный ингибитор бактериального действия КХО уменьшает скорость коррозии низкоуглеродистой стали всего в 1,5 - 2 раза.

В зависимости от природы и строения органического катиона некоторые полимолибдаты имеют оптимальную растворимость в воде и пригодны для модифицирования лакокрасочных покрытий с целью придания им ингибирующих коррозию свойств и повышения долговечности. Так,

импедансометрия показывает, что эффективными модификаторами водорастворимых лакокрасочных материалов (в частности, грунтов ВМЛ-0143) могут служить ингибиторы ЭТА-Мо, БА-Мо, БТ-Мо. Модифицированные ими покрытия имеют малую пористость, продолжительные периоды набухания и сохранения адгезии.

Фосфорсодержащие комплексоны, в первую очередь гидроксипропилендифосфоновая (ОЭДФ) и нитрилтриметилфосфоновая (НТФ) кислоты, хорошо зарекомендовали себя как ингибиторы солеотложения в различных областях техники [9]. В определенных условиях они ингибируют коррозию стали, алюминиевых и других цветных сплавов в водных растворах. Однако более эффективными ингибиторами коррозии являются их комплексы с катионами некоторых металлов (например, цинка). Цинковый комплекс ОЭДФ отличается и низкой токсичностью. В связи с этим исследовали ингибирующую способность 1,1-оксикарбокси-пропан-3-амино-диметилфосфоновой кислоты (ОКАДФ) формулы $HOOC(OH)-CH-CH_2-CH_2-N[CH_2P(O)(OH)_2]_2$ и ее комплексов с катионами двухвалентных металлов.

Скорость коррозии низкоуглеродистой стали Ст 3 определяли по потере массы цилиндрических образцов после их экспозиции с вращением (0,8 м/с) в мягкой воде, содержащей 30 мг/л $NaCl$, 70 мг/л Na_2SO_4 и добавки фосфонатов.

Фосфонатные комплексы синтезировали смешиванием эквимольных количеств ОКАДФ с сульфатами Mg^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , нитратом Ca^{2+} , хлоридами Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} . Растворы кипятили в течение 15 - 20 минут.

После введения фосфонатов в фоновый раствор его pH изменяли до $7,0 \pm 0,1$, добавляя $NaOH$.

Константы устойчивости фосфонатных комплексов K_y и pK_a определяли методом потенциометрического титрования в термостатированной ячейке при 25 °С и постоянной ионной силе (0,1 М KCl). Растворы деаэрировали, барбазируя через объем ячейки аргон.

В некоторых средах (за исключением нейтральных и слабощелочных) ОКАДФ может представлять собой гептадентатный лиганд. Потенциометрически удается определить лишь пять значений pK_a : 2,14; 3,35; 5,33; 6,58; 9,84. Вероятно, депротонирование ОКАДФ затрагивает лишь наиболее кислые фосфоновые и карбоксильные группы. Судя по величинам pK_a , в нейтральных растворах комплексон существует преимущественно в виде четырехзарядных анионов, что определяет его гидрофильность. Поэтому трудно рассчитывать на его высокую поверхностную активность в воде. Однако адсорбция комплексонов может существенно активизироваться, если поверхность металла заряжена положительно. Способность ОКАДФ к образованию устойчивых комплексов с катионами даже двухвалентного железа не вызывает сомнений ($lgK_{y, FeL} = 7,11$; $lgK_{y, Fe2+L} = 11,4$). Последнее наряду со склонностью фосфорсодержащих комплексонов к формированию труднорастворимых полиядерных комплексов может способствовать появлению у ОКАДФ свойств, характерных для ингибиторов коррозии.

Как и в случаях с ОЭДФ или НТФ, комплекс двухвалентного металла MeL более эффективно ингибирует коррозию стали, чем сам комплексон ОКАДФ.

Заслуживает внимания защита стали от коррозии комплексами, включающими металлы с невысокой токсичностью (магний и кальций), которые наиболее распространены в природных водах. Так, ОЭДФСа является относительно слабым ингибитором, хотя в отличие от соответствующего комплексона он способен полностью предотвращать коррозию стали в воде при концентрации 0,3 мМ. Кальциевый комплекс НТФ эффективнее, так как проявляет высокую защитную способность уже при концентрации в мягкой воде 0,085 мМ. Однако лучшим ингибитором коррозии является ОКАДФСа, который надежно защищает сталь от коррозии при концентрации 0,050 мМ.

Аналогичное сопоставление защитных свойств комплексов на основе ОКАДФ и ОЭДФ с магнием также свидетельствует о превосходстве аминоксидных комплексов.

Существенного различия в ингибирующей эффективности ОКАДФMg и ОКАДФCa не обнаружено. В [9] это связывают с тем, что на начальном этапе коррозии стали в мягкой воде возникают благоприятные условия для образования вблизи ее поверхности гидроксидов $Ca(OH)_2$ или $Mg(OH)_2$, которое обусловлено более высокой устойчивостью комплексов с железом, чем с кальцием ($lgK_{y, Ca2+L} = 3,68$) или магнием ($lgK_{y, Mg2+L} = 4,38$), то есть с позиций термодинамики возможно протекание реакции электрофильного замещения:



где в простейшем случае, когда в реакции участвуют лишь моноядерные комплексы, $m = n$, а $b = bl$. Высвобождающиеся ионы Me^{2+} образуют с OH^- - ионами, появляющимися в ходе катодной реакции восстановления O_2 , гидроксиды с низким произведением растворимости: $pPP_{Ca(OH)_2} = 5,26$ и $pPP_{Mg(OH)_2} = 11,15$. Они способны экранировать поверхность стали от воздействия коррозионной среды, причем степень защиты этих веществ возрастает с увеличением $pPP_{Me(OH)_2}$. Поэтому комплексы фосфоновых кислот с магнием, как правило, являются более эффективными ингибиторами. Однако в нейтральных растворах и особенно при их подщелачивании кальций может осаждаться в виде карбоната, который имеет еще более низкую растворимость, чем гидроксид ($pPP_{CaCO_3} = 8,42$), что приводит к выравниванию защитного действия комплексов с магнием и кальцием. К другой причине последнего авторы [9] относят более высокую устойчивость комплексов с магнием, что затрудняет протекание реакции (1). Это подтверждается тенденцией к увеличению защитной концентрации комплексов с магнием по мере роста значений $lgK_{y, Me2+L}$.

Сходные закономерности наблюдаются и для комплексов с цинком, которые до недавнего времени считались наиболее эффективными ингибиторами коррозии среди фосфонатов. Несмотря на то, что отнюдь не все комплексы с цинком проявляют высокую защитную эффективность, их широко применяют на практике благодаря экологической чистоте. Природа лиганда в этих комплексах при их применении в качестве ингибиторов ощущается слабее, чем в случае комплексов, рассмотренных ранее. Комплекс ОКАДФ-Zn ($\lg K_{y, Zn2+L} = 9,37$) более эффективен как ингибитор, чем комплексы НТФ-Zn или ОЭДФ-Zn при защитной концентрации 0,025 мМ. В [9] отмечается, что такая закономерность может быть связана не только с высокой защитной способностью гидроксида, обусловленной его еще более низкой растворимостью ($pPP_{Zn(OH)_2} = 16,92$) в мягкой воде, но и возможностью присутствия в растворе биядерных комплексов Zn_2L . Следует отметить, что в нейтральных растворах кальция и магния не образуют с ОКАДФ биядерных комплексов, которые подавляют коррозию стали при больших защитных концентрациях, чем моноядерные, поскольку их K_y на 3 - 4 порядка выше, и протекание реакции (1) затруднено. Устойчивость ОКАДФ- Zn_2 ($\lg K_{y, Zn2+L} = 15,14$) даже выше, чем Fe_2L , поэтому в реакции (1) участвует лишь часть вводимого в раствор объема комплекса с цинком. Доля моноядерного комплекса при $pH 7,0$ в общем количестве вводимого ингибитора составляет лишь 58%, поэтому его защитная эффективность относительно невелика.

Биядерные комплексы с ОКАДФ могут образовывать и другие катионы.

Комплекс ОКАДФ-Mn ($\lg K_{y, Mn2+L} = 9,56$) менее устойчив, чем ОКАДФ- Fe_2 , а устойчивости комплексов ОКАДФ-Cd ($\lg K_{y, Cd2+L} = 11,45$) и ОКАДФ-Co ($\lg K_{y, Co2+L} = 11,8$) соизмеримы с устойчивостью ОКАДФ- Fe_2 . Однако в случае коррозии Ст 3 концентрация катионов железа в приэлектродном слое выше, чем концентрации Cd^{2+} или Co^{2+} , в результате чего появляется возможность протекания в нем реакции (1).

Касаясь ингибирующих свойств комплексов, включающих ОКАДФ, следует добавить, что комплексы типа ОКАДФ-Сu должны иметь сравнительно низкую защитную эффективность, так как невысокому значению произведения растворимости гидроксида меди ($pPP_{Cu(OH)_2} = 19,66$) можно противопоставить очень высокую устойчивость ее комплексов с ОКАДФ (lgK_y для ОКАДФСu равен 11,51, а для ОКАДФСu₂ - 18,70).

На основе приведенных данных [9] отмечают, что комплекс ОКАДФ-Со обладает наибольшей эффективностью не только среди других комплексов ОКАДФ с металлами, но и по сравнению с комплексами, содержащими ОЭДФ и НТФ. Однако с точки зрения практического использования более перспективными комплексами являются ОКАДФ-Mg и ОКАДФ-Са как наименее экологически опасные.

Авторами [10] исследована зависимость адсорбционной способности дипиридилных и фенантролиновых комплексов, включающих переходные металлы, от pH и природы ионов. Установлено, что ингибирующая способность комплексов увеличивается в ряду ионов переходных металлов: $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Zn^{2+}$. Последнее авторы связывают с повышением степени заполнения поверхности электрода и ростом положительного заряда иона металла в комплексе.

При описании механизма защитного действия ингибиторов часто характеризуют те или иные особенности его влияния на коррозию [11 - 15]. Эти особенности выражаются в катодном, анодном, смешанном, адсорбционно-экранирующем или энергетическом механизме действия [16 - 24].

Роль комплексообразования в ингибировании коррозии металлов различными лигандами и комплексными соединениями изучена в работе [25]. Рассмотрено три случая: а) лиганды и образуемые ими комплексы с переходными металлами хорошо растворимы; б) лиганды обладают ограниченной растворимостью, а комплексы труднорастворимы; в) ингибирование осуществляется растворимыми комплексами лигандов и

металлов. Предложены возможные в данных случаях механизмы ингибирования. Отмечены преимущества ингибиторов на основе комплексов лигандов с металлами (в частности, показана высокая ингибирующая способность оксиэтилендиофосфоната цинка).

В работе [26] методом профильной спектроскопии исследованы защитные пленки, образующиеся на стали AISI 1018 в охлаждающей воде (ионный состав, мг/л: Ca^{2+} - 450, Mg^{2+} - 300, Cl^- - 300, SO_4^{2-} - 1000; pH 7,0 - 8,5) в присутствии следующих ингибирующих соединений и композиций: 1) хромат; 2) хромат в присутствии ионов Zn^{2+} ; 3) цинкофосфонатная композиция; 4) ортофосфат-полифосфат; 5) молибдат; 6) нитрит. Установлено, что в присутствии хромата, молибдата, нитрита и фосфата в охлаждающей воде образуются пленки более сложного состава, чем в дистиллированной. При этом сохраняется механизм формирования пленки из $\gamma-Fe_2O_2$ на анодных участках поверхности. Однако в пленках обнаруживаются также соединения Ca , S и C , предположительно существующие на катодных участках поверхности в виде $CaCO_3$, $CaSO_4$ и $Ca(OH)_2$. При введении цинкофосфонатной композиции в охлаждающую воду образуется двухслойная пленка, оба слоя которой состоят из оксидов железа с примесями соединений Ca , P и C . Внешний слой содержит $Zn(OH)_2$, а внутренний не содержит соединений Zn .

В [27] отмечается, что ингибиторы коррозии и образования отложений, применяемые обычно в водных охлаждающих системах, эффективны при значениях $pH < 8$, что требует подкисления водной среды, которое зачастую опасно как с экологической, так и с эксплуатационной точек зрения. Аналогичные требования предъявляются в случае биоцидной обработки коррозионных сред хлором. Приведены результаты эксплуатационных исследований коррозии и отложений при обработке воды неорганическими фосфатами, молибдатами и фосфорорганическими соединениями. Показано, что последние наиболее эффективны как ингибиторы и могут быть использованы при pH до 9,3.

Исследована [28] коррозионная стойкость образцов из низкоуглеродистой стали в неингибированных и ингибированных водных растворах, содержащих соли $LiBr$ и $LiCl$ в различном соотношении, при температурах до $140\text{ }^{\circ}\text{C}$. Скорость коррозии металла определяли гравиметрическим и потенциостатическим методами. Установлено, что скорость коррозии образцов в неингибированных растворах солей лития можно достаточно точно измерить, зная величины поляризационного сопротивления электродного процесса. При этом скорость коррозии металла постоянна. Введение в растворы ингибитора Li_2MoO_4 постепенно приводит к смещению потенциала коррозии в сторону положительных значений, в связи с чем оценить скорость коррозии на значительном временном интервале весьма затруднительно. Коррозионное растрескивание стали практически не зависит от наличия $LiCl$ в растворе. Потенциал коррозии стали при температуре раствора $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ смещается в сторону положительных значений, что указывает на изменение структуры поверхности при данной температуре.

В [29] электрохимическими методами изучено влияние, оказываемое девяносто пятью различными соединениями, способными к образованию устойчивых комплексов с ионами Mg^{2+} , на коррозию магния в $0,1\text{ н NaCl}$. Показано, что скорость коррозии, определенная электрохимическими методами с использованием вращающегося дискового электрода, примерно на два порядка ниже величины, полученной путем измерения концентрации ионов Mg^{2+} в коррозионной среде методами аналитической химии.

Влияние модифицирования соединениями Ni , Co , Mo защитных присадок хемосорбционного (типа алкенилсукцинимиды) и адсорбционного (типа моноэфира) действия на их ингибирующую способность исследовано в работе [30]. Отмечается, что модифицирование молекул защитных присадок ионами переходных металлов целесообразно в первом случае, так как их введение усиливает хемосорбционную связь в системе «металл – ингибитор». Во втором случае у защитных присадок типа моноэфиров ухудшаются гидрофобные свойства.

Авторами [31] методами гравиметрии и электрохимии изучена ингибирующая эффективность композиции, содержащей нитриты, молибдаты, гексаметафосфаты и ортофосфаты. Установлено, что наибольшую степень защиты эта композиция имеет при следующем соотношении компонентов (в порядке упоминания): 3 : 2 : 1 : 1. По механизму действия композиция относится к ингибиторам анодного типа.

Систематизации ингибирующих композиций на основе молибдатов посвящена работа [32]. Эти композиции могут включать нитриты, фосфаты, бораты, силикаты, бензоаты, фосфонаты, фосфинополикарбоксилаты, полиакрилаты и другие соединения, что обеспечивает проявление синергетического эффекта, усиливающего их защитные свойства. Молибдаты и композиции на их основе применяют для защиты от коррозии *Fe*, *Al*, *Cu*, *Zn* и их сплавов в охлаждающих и гидравлических жидкостях, водных и парогенерирующих системах, маслах, красителях.

Гравиметрическим и электрохимическим методами изучено [33] влияние фосфорорганических комплексонов (ФОК) и их комплексов с ионами Fe^{2+} (ФОК-Fe) на коррозию сталей 10 и Ст 3 в 3%-ном растворе *NaCl* при *pH* 5; 7; 9 и 11 и температурах 20, 40, 60 и 80 °С. Установлено, что в присутствии комплекса ФОК-Fe скорость коррозии стали на 10-15% ниже, чем в растворах, содержащих комплексон ФОК. Оптимальная концентрация ингибиторов в среде в отсутствие перемешивания 0,15%, значения степеней защиты комплекса ФОК-Fe при 20 и 80 °С составляют 84 и 88% соответственно (*pH* 7). При перемешивании раствора оптимальная концентрация комплекса увеличивается. По мнению авторов, комплекс ФОК-Fe способен образовывать поверхностные соединения, которые в стационарных условиях образуют достаточно прочные пленки, эффективно защищающие стали от коррозии в водно-солевых растворах.

Коррозия железа в водных средах в присутствии ионов Al^{3+} исследована в [34]. С целью подавления гидролиза ионов Al^{3+} до $AlOH^{2+}$, сопровождающегося подкислением раствора и снижением эффективности

ингибирования, в него добавляли оксолат и малонат натрия, которые являются комплексообразователями. Определены константы диссоциации малоновой и щавелевой кислот и константы комплексообразования Al с малонат- и оксолат- ионами. При введении комплексообразователей в раствор коррозия стали снижается более чем на порядок. Так, в случае малонат-иона степень защиты комплекса достигает 97%.

Цинковая соль нитрилтриметилфосфоновой кислоты (НТФЦ) широко применяется в качестве ингибитора коррозии и отложений, однако при повышенных температурах ее эффективная концентрация весьма высока. В [35] приведены результаты электрохимических исследований коррозии углеродистой стали Ст 3 в присутствии НТФЦ с добавкой сульфита натрия. Показано, что повышение эффективности защиты наблюдается лишь в определенном интервале концентраций Na_2SO_4 и ингибитора.

Авторами [36] электрохимическими методами исследована коррозия железа в пересыщенных растворах солей кальция в присутствии комплексонов (07 ДФ, НТР, ДПФ, Zn-ОЭДЦ, ИОМС-1, дифанол, фосфанол). Установлено, что данные комплексоны являются ингибиторами катодного действия, причем наиболее эффективен Zn-ОЭДЦ. Ингибирующее действие комплексонов зависит от анионного состава воды.

Изучена [37] коррозия и электрохимическое поведение стали Ст 3 и железа Армко в нейтральных водных средах, содержащих ОЭДФ, ее комплексы с солями металлов (КОЭДФ), а также добавки окислителей, при 20 - 80 °С и скорости потока 0,8 м/с. Показано, что ОЭДФ ингибирует общую коррозию стали в воде, но не предотвращает питтингообразования. При использовании КОЭДФ (в частности фосфата цинка) удается полностью подавить коррозию стали. Формирующаяся на ее поверхности пленка состоит из трудно растворимых комплексов и гидроксидов типа $Me(OH)_2$. Совместное использование ОЭДФ или КОЭДФ с окислителями, которые либо восстанавливаются со скоростями большими, чем скорость восстановления кислорода, либо генерируют значительное количество OH^- -

ионов на единицу переносимого заряда, приводит к проявлению синергетического эффекта, усиливающего степень защиты ингибиторов.

Комплексы на основе соединений молибдена и ароматических и алифатических аминов описаны в [38]. Установлено, что комплексы $L_2Mo_3O_{10} \cdot nH_2O$, $H_6Mo_3O_{12} \cdot 2L'$ и $H_4Mo_3O_{11} \cdot 2L'$, где L - алифатические или ароматические амины, $n = 1 - 3$; L' - гидразиды бензойной кислоты, являются эффективными ингибиторами коррозии стали. Так, степень защиты стали 40Х комплексом $L_2Mo_3O_{10} \cdot nH_2O$ при концентрации в коррозионной среде $1 - 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л составляет 95 - 99%. Данный комплекс является также ингибитором малоциклового коррозионной усталости стали 40Хб, условный предел которой в 3%-ном растворе $NaCl$ при концентрации комплекса $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л повышается в 2,5 раза. Комплекс $H_6Mo_3O_{12} \cdot 2L'$ проявляет себя как эффективный ингибитор биоповреждений, снижая скорость биологической коррозии стали в 14 - 15 раз при концентрации в среде 0,1 - 0,15%. Это позволяет применять его в качестве модификатора лакокрасочных материалов для судостроения, а также термостойкой ингибирующей добавки в случае эксплуатации оборудования при повышенных температурах. Изученные комплексы отличаются экологической чистотой и оказывают бактериостатическое действие на промышленные системы.

Исследовано [39] коррозионное и электрохимическое поведение стали Ст 3 в нейтральных сульфатно-хлоридных растворах, имитирующих охлаждающую воду оборотного водоснабжения и сточные воды гальванического производства. Испытания проводили в растворах с общей концентрацией анионов 10 ммоль/л. Поляризационные измерения показали, что при переходе от хлоридных к сульфатным растворам наклон кривых увеличивается, а ширина участка псевдопассивности уменьшается, что свидетельствует об идентичности механизмов влияния сульфатов и хлоридов на коррозионный процесс и обуславливается большой поляризуемостью сульфат-ионов. Скорость коррозии стали Ст 3 в стационарных условиях при

температурах 20, 40 и 80 °С составляет 0,11; 0,15; 0,48 г/(м² · ч). Показано, что молибдат натрия является слабым ингибитором, однако введение в его состав 25% бихромата повышает действие смеси до 90%. Аналогичное ингибирующее действие оказывает $ZnSO_4$. При концентрации в среде 170 мг/л он практически не активен. Введение в состав ингибитора 25% триполифосфата приводит к повышению степени защиты до 60%.

В качестве ингибиторов коррозии стали Ст 3 и алюминиевых сплавов исследованы [40] нитрилотриметилфосфоновая, оксиэтилидендифосфоновая и карбоксиметиламинометилфосфоновая кислоты, лигносульфонаты, а также их комплексы с некоторыми металлами. Данные соединения замедляют коррозию металла в рассолах различной агрессивности вплоть до определенных концентраций в них, однако превышение критической концентрации ускоряет растворение стали и сплавов. Ингибирующее действие комплексонов повышается при их совместном использовании с комплексообразующими катионами, гидроксиды которых характеризуются низким произведением растворимости (Zn, Sn).

Электрохимическими методами с помощью вращающегося цилиндрического электрода из стали марки ASTM A36 изучено [41] влияние состояния поверхности металла и концентрации соединения Na_2MoO_4 (до $1,25 \cdot 10^{-2}\%$) в природных водах на его ингибирующее действие. Для полированных образцов установлена некоторая критическая концентрация Na_2MoO_4 , выше которой скорость их коррозии возрастает, тогда как при наличии на поверхности образцов продуктов коррозии до ингибирования природных вод соединением Na_2MoO_4 , критическая концентрация данного соединения не регистрируется. Осциллирующие колебания потенциала разомкнутой цепи и данные импедансных измерений свидетельствуют о периодических переходах корродирующих образцов из активного состояния в пассивное.

Применительно к проблеме защиты от коррозии водоохлаждающих систем в [42] проводили поляризационные и импедансные испытания эффективности торможения коррозии углеродистой стали марки ХС 35 в растворе $NaCl$ (200 мг/л) новым ингибитором, представляющим собой смесь производных фосфонатов и полиакрилов с солями цинка, в зависимости от его концентрации (50 - 200 мг/л) в растворе (pH 5,5 - 9). Скорость коррозии стали вычисляли из поляризационных кривых и по величине поляризационного сопротивления, определяемого из импедансной диаграммы. Установлено, что высокие степени защиты достигаются уже при содержании ингибитора в растворе в количестве 50 мг/л. При увеличении концентрации до 200 мг/л степень защиты ингибитора возрастает с 95 до 98%. При концентрации 100 мг/л эффективность ингибитора высока в интервале pH 5,5 - 9, причем она максимальна при pH 7 и 8. В сравнении с некоторыми другими ингибиторами (хлорид и ортофосфат цинка, соединения жирного амина с фосфоновой кислотой и др.) новый реагент лучше защищает углеродистую сталь от коррозии.

Методом импедансометрии с использованием вращающегося электрода исследовано [43] коррозионное поведение стали ASTM A36 в озерной воде и влияние на него ингибирующих добавок Na_2MoO_4 . Показано, что характер коррозии стали сильно зависит от скорости потока неингибированной воды. Введение в среду соединения Na_2MoO_4 уменьшает эту зависимость.

Изучено [44] электрохимическое поведение и коррозия стали Ст 3 в нейтральных сульфатно-хлоридных растворах, имитирующих обратную охлаждающую воду, в присутствии молибденованадатов различного состава. Отмечается, что некоторые из них можно использовать в качестве ингибиторов коррозии. Установлено, что как ингибирование, так и промотирование коррозии зависят от исхода конкуренции различных поверхностных комплексов с переносом заряда, что определяется природой металла, комплекса и составом электролита. Гравиметрическим методом

определено, что наибольшим защитным действием по отношению к стали Ст 3 обладает соединение $Na_5H_2PV_6Mo_6O_{42}$.

Определению мест локализации цинка и молибдата на поверхности углеродистой стали, оценке путей улучшения условий образования ингибирующей цинковой пленки с целью минимизации содержания цинка в охлаждающей воде, а также проверке ингибирующего действия молибдата при низких концентрациях в ней посвящена работа [45]. Элементный состав продуктов коррозии углеродистой стали изучали методом растровой электронной микроскопии после выдержки образцов в течение пяти минут в водном растворе углерода (0,5 г/л), а затем – двадцати минут в этом же растворе, содержащем соль цинка (≤ 2 мг/л), молибдат (≤ 5 мг/л) или их смеси. Установлено, что молибдат скапливается внутри питтингов, подавляя их развитие. В отличие от хромата, молибдат действует как анодный ингибитор. Тщательно подбирая изучаемые параметры (определяющие механизмы торможения коррозии, возникновения специфических хелатных соединений цинка и др.), можно достичь эффективной защиты стали при малых содержаниях цинка и молибдата в воде.

Ю.И.Кузнецовым в соавторстве [46] изучено влияние катиона-комплексообразователя на защитные свойства комплексов, включающих НТФ-комплексон и какой-либо катион.

Скорость коррозии низкоуглеродистой стали Ст 3 в воде, содержащей 30 мг/л $NaCl$, 70 мг/л Na_2SO_4 и соответствующий комплекс (в дальнейшем – ингибитор), определяли гравиметрическим методом. Образцы цилиндрической формы с изолированным основанием зачищали, обезжиривали и помещали в эксикатор не менее чем на 16 часов. Ингибитор получали смешиванием эквимольных количеств НТФ с сульфатами Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} и нитратами Ba^{2+} и Ca^{2+} , после чего комплекс вводили в фоновый раствор (коррозионная среда) и доводили pH до $7,0 \pm 0,1$, добавляя $NaOH$. Электродные потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения и пересчитывали на

стандартную водородную шкалу. Все опыты проводили при температуре 20 °С в условиях естественной аэрации.

Мгновенную скорость коррозии стали Ст 3 измеряли методом поляризационного сопротивления (R_p). Изменение R_p во времени регистрировали с помощью самописца. Считали, что концентрация ингибитора C_i , обеспечивающая резкое снижение скорости коррозии стали, но не предотвращающая питтингообразование, достигнута, если после одного часа испытаний величина R_p составляет не менее 50 кОм.

Подразделяя катионы на группы в соответствии с [46], рассмотрим вкратце особенности их влияния на ингибирующую способность комплексов.

К первой группе отнесем катионы Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} .

Степень диссоциации α комплексов Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , рассчитанная с учетом констант их устойчивости, составляет в объеме раствора около 90%. Однако они имеют меньший по сравнению со свободным лигандом заряд и более высокую гидрофобность, в связи с чем их концентрация у поверхности электрода должна быть значительно выше, чем в растворе. Кроме того, вследствие подщелачивания приэлектродного слоя степень протонированности комплексов в нем будет меньше, чем в объеме раствора. Значения K_y комплексов $[HT\Phi Ba]^{4-}$, $[HT\Phi Ca]^{4-}$ и $[HT\Phi Mg]^{4-}$ на три порядка превышают значения этого параметра для $[HT\Phi H_2Ba]^{2-}$ и аналогичных комплексов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Для нормальных (не протонированных) комплексов $\alpha \approx 10\%$. Авторы [46] выдвигают предположение, что в приэлектродном слое находятся комплексы Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} и других катионов, входящих в первую группу. Для металлов, образующих эти катионы, $K_{y, MeL} < K_{y, FeL}$, а $pPP_{Me(OH)_2} < pPP_{Fe(OH)_2}$. Следовательно, равновесие электрофильного замещения металла катионами двухвалентного железа.

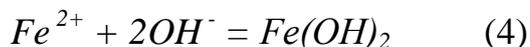


должно быть сдвинуто вправо. Ионы железа вступают во взаимодействие с некоторым количеством свободных комплексонов и

частично окисляются до Fe^{3+} , поэтому реакция связывания катионов металла в гидроксиды.



протекает интенсивнее, чем реакция



В связи с низкой концентрацией катионов Fe^{2+} в этих условиях для образования пленки гидроксида их недостаточно. Возникают благоприятные условия для формирования защитной пленки. Чем менее растворим гидроксид соответствующего металла, тем меньшее количество комплексонов необходимо для достижения концентрации $C_{\text{ч}}$.

В случае, когда значения $K_{y, MeL}$ несколько превышают $K_{y, FeL}$, а активность ионов достаточно высока, появляется термодинамическая возможность протекания реакции (2). Последнее может выполняться для оксиэтилиден-дифосфонатов Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и комплекса НТФСд.

Вторую группу представляет единственный катион Co^{2+} , для которого $K_{y, CoL} > K_{y, FeL}$, а $pPP_{Co(OH)_2} < pPP_{Fe(OH)_2}$. Следовательно, либо должен осаждаться гидроксид железа, либо электрофильное замещение протекает с образованием би- или полиядерного комплекса двухвалентного железа, а также комплексов Fe^{3+} . Учитывая, что эти комплексы устойчивее, чем НТФ-Со, можно предположить, что хотя бы одна из указанных реакций термодинамически возможна. Однако она должна испытывать большие кинетические затруднения, чем реакция (2). Кроме того, катионы Co^{2+} обычно образуют инертные (не склонные к обмену лигандами) комплексы, поэтому комплекс НТФ-Со обладает худшими защитными свойствами, чем комплексы НТФ-Сд или НТФ-Мп, хотя гидроксид $Co(OH)_2$ имеет меньшую растворимость, чем гидроксиды $Mn(OH)_2$ или $Cd(OH)_2$.

В третью группу внесем катионы Cu^{2+} и Sn^{2+} . Для них $K_{y, MeL} > K_{y, FeL}$, а $pPP_{Me(OH)_2} > pPP_{Fe(OH)_2}$. Это означает, что несмотря на низкую растворимость гидроксидов меди и олова, катион Fe^{2+} не может вытеснить катионы Cu^{2+} или Sn^{2+} из их комплексов с НТФ по реакции (2). Однако могут

реализовываться другие варианты электрофильного замещения, хотя их реакции должны быть связаны с существенными кинетическими затруднениями. Следовательно, концентрации катионов Cu^{2+} и Sn^{2+} в приэлектродном слое значительно ниже, чем, например, катионов Cd^{2+} или Zn^{2+} , и несмотря на большие величины pPP гидроксидов меди и олова для их образования в достаточном количестве необходимы большие концентрации соответствующих комплексов.

Четвертую группу представляет катион Zn^{2+} , для которого $K_{y, ZnL} < K_{y, FeL}$, а $pPP_{Zn(OH)_2} > pPP_{Fe(OH)_2}$, что является оптимальным сочетанием данных свойств гидроксида и комплекса. Интенсивность реакции (4) невелика, так как катион Fe^{2+} преимущественно вступает в реакцию (2), а анион OH^- - в реакцию (3). Менее растворимый, чем $Fe(OH)_2$ гидроксид цинка образует защитную пленку при самых малых по сравнению с другими комплексами концентрациях ингибитора в растворе. Величина концентрации C_q для этого фосфоната наименьшая. Тем не менее он не обладает максимальным ингибирующим действием, поскольку последнее может быть зафиксировано только по значению концентрации полной защиты металла C_n .

В отличие от комплексов металлов с ОЭДФ, среди которых наилучшими защитными свойствами обладают комплексы с ионами Sn^{2+} и Al^{3+} , образующими наименее растворимые гидроксиды, среди нитрилтриметил-фосфонатов наибольшую ингибирующую эффективность имеют комплексы с ионами Mn^{2+} и Cd^{2+} , гидроксиды которых более растворимы, чем гидроксид $Zn(OH)_2$. Как данный факт, так и различия в зависимостях C_q и C_n от $pPP_{Me(OH)_2}$, а также некоторые другие установленные закономерности требуют дополнительной интерпретации.

Следует иметь в виду, что на величину C_n влияет не только склонность металла, входящего в комплекс, к образованию нерастворимых гидроксидов (для C_q - определяющий фактор), но и способность ингибитора к

формированию пленки труднорастворимых комплексов на поверхности электродов.

Нерастворимые нитрилтриметилфосфонаты имеют формулу Me_kL_m , где $k > m$. Они могут образовываться, например, при условии, что реакция (2) повторяется $(k - m)$ раз, а катионы металла не очень быстро осаждаются в виде гидроксида на поверхности металла. Это условие может быть выполнено, в частности, при уменьшении скорости катодного процесса, генерирующего анионы OH^- и ускоряющего реакцию (3). Реакция образования комплексов Me_kL_m следующая:



Ингибирующая эффективность данных комплексов тем выше, чем ниже их растворимость при условии, что $K_{y, MeL} < K_{y, FeL}$. Сопоставление значений $pPP_{Me_kL_m}$ с соответствующими значениями $K_{y, MeL}$, показывает, что чем выше устойчивость комплекса MeL , тем меньше растворимость соответствующего комплекса Me_kL_m . Тогда комплексы металлов, для которых выполняется условие $K_{y, MeL} < K_{y, FeL}$, характеризуются корреляцией между значениями lgC_n и $lgK_{y, MeL}$. Металлы, образующие более устойчивые фосфонаты, чем комплекс НТФ Fe , должны иметь меньшую защитную эффективность в связи с большими затруднениями при образовании труднорастворимых фосфонатов из-за невозможности протекания реакции (2). В этом случае катионы Me^{2+} могут образовываться только в результате протекания более медленной реакции, в ходе которой появляются биядерный комплекс катионов Fe^{2+} или комплекс катионов Fe^{3+} .

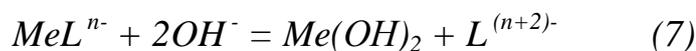
В аналитическом виде связь между lgC_n и $lgK_{y, MeL}$ может быть записана:

$$lgC_n = -3,940 - 0,044 \cdot lgK_{y, MeL} \quad (6)$$

Комплексы с Co , Cu и Sn более устойчивы, чем комплекс НТФ- Fe , однако уступают комплексам с Cd , Mn , Zn и Ni по защитным свойствам.

Авторы [46] считают, что при повышенной температуре существуют значительные кинетические затруднения в реакции электро-фильного замещения с образованием би- или полиядерных комплексов с ионами Fe^{2+} или комплексов с ионами Fe^{3+} по сравнению с реакцией (2). Если при комнатной температуре C_n для НТФ-*Cu* в 80 раз выше, чем для НТФ-*Cd*, то при 60 °С их ингибирующие эффективности практически одинаковы, что является следствием термической активации реакций, в том числе и реакции электрофильного замещения.

Отметим, что и на зависимостях « $lgC_n - lgK_{y, MeL}$ » (см. рис. 3), построенных для моно- и биядерных оксиэтилидендифосфонатов, существуют изломы в областях K_y моно- и биядерных комплексов с катионами Fe^{2+} . Повышение защитных свойств, а не их снижение, как в случае нитрилтриметилфосфонатов, при переходе к катионам, для которых $K_{y, MeL} > K_{y, FeL}$, может быть связано как с протеканием реакции нуклеофильного замещения



так и с меньшей разницей в значениях $K_{y, MeL}$ для комплексов с ОЭДФ и НТФ. Так, ОЭДФ-*Co* в два раза устойчивее, чем ОЭДФ-*Zn*, а НТФ-*Co* превосходит по устойчивости НТФ-*Fe* почти на три порядка. Поэтому при определенной активности ионов металлов реакция (2) возможна для ОЭДФ-*Co* и ОЭДФ-*Zn* в отличие от нитрилтриметилфосфонатов тех же металлов. Высокая устойчивость биядерных комплексов с ОЭДФ обуславливает их более низкие защитные свойства, поскольку с позиций термодинамики протекание реакции (7) невозможно, а реакция электрофильного замещения с образованием биядерного комплекса с ионами Fe^{2+} испытывает значительные затруднения.

Эффективность ингибирующего действия большинства органических соединений определяется их адсорбционной способностью при контакте с поверхностью металла [47, 48]. Как правило, эта способность достаточно велика из-за наличия в молекулах атомов или функциональных групп,

обеспечивающих активное адсорбционное взаимодействие ингибитора с металлом. Большой интерес представляют комплексы, включающие азотсодержащее соединение и соль переходного металла. Поскольку переходные металлы могут иметь различную валентность, их комплексы, при введении в коррозионную среду должны обладать склонностью к активному химическому взаимодействию с металлической поверхностью и блокированию коррозионногенных частиц, которые присутствуют в электролите. При наличии таких свойств у молекулярных комплексов композиции ее защитная способность может быть весьма высокой.

Для ингибирования коррозии и накипеобразования в промышленных охлаждающих системах с циркуляцией воды (pH 7,0 - 9,5) в присутствии более 2 мг/л 2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновой кислоты в [49] предлагают использовать комплекс, включающий соли цинка (1), полимер, образующий комплексы с ионами Zn^{2+} (2), ортофосфат (3), при следующем соотношении компонентов: 1 : 2 = 2 : 1 – 1 : 20; 1 : 3 = 1 : 1 – 1 : 5. Компонент 2 имеет молекулярную массу 2000 - 25000 и содержит 20 - 80% акриловой кислоты, 10 - 40% метакриловой кислоты и не менее 10% N-аллилированного алкиламида с разветвленным амином C_3-C_{12} .

Авторы [50] исследовали электрохимическое поведение Al , $Al-60601$ и сплава $Al - Cu$ в растворах с различными значениями pH . Механизм ингибирования коррозии изучали в боратных буферах (pH 2). Показано, что молибдаты и бихроматы проявляют в этих условиях выраженное ингибирующее действие. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии свидетельствуют о том, что выдержка различных электродов в растворах с pH 2, ингибированных молибдатами, бихроматами и сульфатами, приводит к внедрению хрома и молибдена в матрицу пассивной пленки на поверхности металла, в то время как внедрение серы в матрицу не наблюдается. Измерения импеданса двойного слоя и поляризационные испытания выявили зависимость характера коррозии электродных материалов от концентрации пассивирующих ионов в растворе.

Ингибирующая эффективность бихроматона обусловлена его локализацией на дефектных участках пассивной пленки и значительной окислительной способностью, которая обеспечивает высокую стабильность образующейся на поверхности металла пленки. Растровая электронная микроскопия поверхности *Cu - Al* сплава позволила установить, что присутствие на ней меди обуславливает образование дефектных участков, в области которых скорость коррозии металла существенно возрастает.

Молекулы бензимидазола играют важную роль во многих биологических системах, а само соединение широко используется в промышленности как ингибитор коррозии металлов. В [51] рассмотрены условия синтеза комплексов бензимидазола с ионами Cu^{2+} и результаты исследования этих комплексов на ионизационном масс-спектрометре. Отмечается, что некоторые из них обладают высокой устойчивостью в различных коррозионных средах и превосходят комплексон (собственно бензимидазол) по ингибирующей эффективности.

Электрохимическими методами изучен [52] механизм ингибирующего действия Na_2MoO_4 на коррозию углеродистой стали в аэрированной водопроводной воде, дистиллированной воде и водных растворах $NaCl$ и Na_2SO_4 . При введении Na_2MoO_4 в водные среды облегчается пассивация стали. Ионы MoO_4^{2-} и O_2^{2-} оказывают залечивающее действие на дефекты в образовавшейся на воздухе оксидной пленке. Высокая энергия активации (17,33 ккал/моль) процесса пассивации стали свидетельствует об образовании прочных химических связей ингибитора с поверхностной пленкой. Стабильность пассивной пленки, образующейся в присутствии Na_2MoO_4 , зависит от продолжительности обработки поверхности стали ингибитором, концентрации ингибитора и агрессивных ионов (Cl^- , SO_4^{2-}) в среде, ее температуры и доступа ионов O_2 к поверхности.

Путем измерения критической температуры и электродного потенциала питтингообразования оценивали [53] ингибирующую способность сульфата Na_2SO_4 , молибдата Na_2MoO_4 , нитрата $NaNO_3$ и смеси

фосфатов $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$ на образцах из нержавеющей стали типа 304 в растворах 0,1 М или 0,5 М $NaCl$ при температурах 298 - 473 °К. Установлено, что защитное действие Na_2SO_4 обусловлено его адсорбцией на металле, тогда как смесь $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$ и молибдат Na_2MoO_4 внедряются в пассивную пленку, защитная способность которой повышается с ростом температуры. $NaNO_3$ проявляет ингибирующее действие только при потенциалах, превышающих определенное критическое значение, которое зависит от температуры хлоридной среды.

В [54] исследовано влияние катионов Cu^{2+} и Ce^{4+} на коррозию и анодное поведение титанового сплава ВТ 1-0 в 4 М H_2SO_4 , содержащей HF , при 20 и 80 °С. HF вводили в H_2SO_4 в виде 55%-ной плавиковой кислоты, а катионы Cu^{2+} и Ce^{4+} - в виде сульфатов.

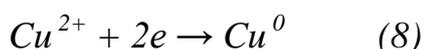
Поляризационные испытания образцов сплава проводили на электродах, смонтированных во фторопласт, в потенциостатическом режиме. Электродные потенциалы пересчитывали по нормальной водородной шкале.

При 80 °С медь катодно выделяется на поверхности сплава в виде сравнительно редких, крупных дендритов, имеющих низкую адгезию к металлической подложке. По мере роста большая часть дендритов выпадает в шлам. Поэтому на образцах сплава после испытаний медное покрытие отсутствует, а отдельные дендриты легко удаляются механически.

При 20 °С и концентрации HF 0,01 моль/л катионы Cu^{2+} оказывают значительное ингибирующее действие. Даже при их концентрации в среде 5 ммоль/л защитный эффект достигает 99,4%.

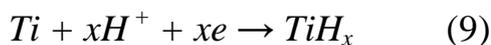
Толщина слоя меди, образующегося на поверхности электрода в результате контактного осаждения, составляет от 8 до 15 нм, что соответствует 30 - 60 монослоям, поскольку эффективный радиус атома меди равен 0,127 нм.

Скорость контактного осаждения меди меньше предельного диффузионного тока суммарного процесса:



Введение в среду 1 ммоль/л катионов Cu^{2+} существенно замедляет скорость анодной ионизации, одновременно ускоряя катодный процесс. При этом потенциал коррозии $E_{кор}$ повышается на 0,06 - 0,07 В, но признаки пассивации сплава отсутствуют. Предельная плотность катодного тока восстановления двухзарядных катионов Cu^{2+} в этих условиях не превышает $0,25 \text{ A/m}^2$, то есть остается ниже значения плотности тока восстановления ионов гидроксония – основного катодного деполяризатора. Следовательно, изменение суммарной скорости катодного процесса определяется не величиной тока разряда катионов Cu^{2+} , а снижением перенапряжения водорода в результате выделения меди на поверхности электрода.

При коррозии титанового сплава катодную реакцию можно записать:



Опыты проводили в растворе, не содержащем катионов Cu^{2+} . Задавая потенциал на 0,05 В выше $E_{кор}$, дожидались установления стационарного анодного тока. Затем в электрохимическую ячейку дополнительно вводили некоторое количество такого же раствора, содержащего сульфат Cu^{2+} . В результате анодный ток меняется на катодный, величина которого сравнительно быстро стабилизируется. Этот факт авторы [54] объясняют резким облегчением катодной реакции. Величина катодного тока при этом определяется суммарной скоростью восстановления активных деполяризаторов.

Увеличение концентрации катионов Cu^{2+} в 2,5 раза вызывает пассивацию сплава ВТ 1-0, и защитный эффект от их присутствия в среде резко возрастает.

Авторы [54] предполагают, что в кислой среде при значительной концентрации HF титановый сплав корродирует одновременно по электрохимическому и химическому механизмам. Образование слоя меди на поверхности при $E < E_{нас}$ заметно подавляет коррозию по химическому механизму. При резком облегчении катодной реакции $E > E_{нас}$, в результате чего подавляется как коррозия по химическому, так и по

электрохимическому механизмам. Суммарный защитный эффект возрастает до значений более 99%.

При 80 °С начинает проявляться термическая активация процессов, вследствие чего ингибирующее действие катионов меди заметно снижается, а при очень малых концентрациях в среде они промотируют коррозию.

С повышением концентрации катионов меди с 1 до 2,5 ммоль/л заметно замедляется анодная и ускоряется катодная реакции.

Что касается катионов церия, то при их введении в среду при 80 °С скорость катодной реакции увеличивается, а ионизация сплава затрудняется. В итоге $E_{кор}$ увеличивается на 0,015 - 0,020 В, а рассчитанная из поляризационных измерений скорость коррозии практически не изменяется. По данным гравиметрии скорость коррозии сплава составляет 73 г/(м²· ч), то есть защитный эффект от введения катионов церия близок к 41%.

При 20 °С введение в среду 5 ммоль/л катионов Ce^{4+} вызывает возрастание потенциала коррозии более чем на 1 В, и сплав ВТ 1-0 переходит в широкую пассивную область, где плотность тока коррозии составляет (8-15) · 10⁻⁶ А/м². В этих условиях по данным гравиметрических испытаний защитная эффективность добавки достигает 99,8%.

1.4. Ингибиторы на основе азотсодержащих алифатических и ароматических соединений

Азотсодержащие алифатические и ароматические соединения благодаря сочетанию неподеленной электронной пары на атомах азота с алифатическими радикалами различной длины и сопряженным π-электронным облаком ароматического фрагмента являются основой многих современных ингибиторов как сероводородной, так и углекислотной и атмосферной коррозии. Широкое применение они нашли и в нейтральных коррозионных средах. В представленном обзоре, не претендуя на исчерпывающую полноту, приведены наиболее характерные примеры

применения азотсодержащих соединений в качестве действующих веществ таких ингибиторов.

В [55] представлены данные, свидетельствующие о том, что гидразиды карбоновых кислот (ГКК) ингибируют сероводородную коррозию черных металлов как в кислотах, так и в средах, близких к нейтральным (пластовые и сточные воды нефтяных месторождений). Защитная эффективность в значительной степени зависит от длины углеводородного радикала. Максимум эффективности соответствует гидразиду ундекановой кислоты. С дальнейшим увеличением радикала степень защиты не увеличивается. Оптимальная концентрация ГКК, обеспечивающая наибольшую степень защиты, чаще всего не превышает 0,1 г/л.

Авторы [56] отмечают, что новым направлением в ингибиторной защите является разработка реагентов в твердой форме. Это позволяет обеспечивать компактность при хранении, легкие условия при транспортировке, возможность автоматического дозирования в агрессивные среды за счет постепенного растворения ингибитора при введении в жидкость. Ими разработан углеводородрастворимый ингибитор, включающий синтетические пиридиновые основания и высококипящие фракции СЖК. В качестве отвердителя использован церезин.

В [57] описан ингибитор коррозии металлов, представляющий собой продукт взаимодействия жирных кислот таллового масла и амина и содержащий углеводородный нефтяной растворитель нефрас. В качестве жирных кислот таллового масла использовано смешанное талловое масло, а в качестве амина - цианэтилированный этилендиамин, полиэтилендиамин или диэтилендиамин при следующем соотношении компонентов, %: смешанное талловое масло - 30 - 60; амин - 5 - 10; растворитель - остальное.

Авторами [58] исследована ингибирующая способность замещенных амидов на основе монокарбоновых кислот и ациклических полиэтиленполиаминов (ПЭПА). Отмечается, что замещенные производные амидокислот на основе ПЭПА и с высшими изомерными монокарбоновыми

кислотами, легко получаемые по безотходной технологии и не требующие применения дефицитного оборудования, перспективны как ингибиторы коррозии.

Разработан ингибирующий состав [59], содержащий СЖК, алкилфенол, дихлоргидрин и триэтаноламин. Изучено его защитное действие в условиях коррозии стали 20 при 80 °С в среде следующего состава: электролит (3%-ный *NaCl*, подкисленный уксусной кислотой) и углеводород (бензин А-76), насыщенный сероводородом. Установлено, что ингибирующий состав при концентрации 300 - 500 мг/л обеспечивает степень защиты 95,5 - 99,4%.

В качестве ингибиторов коррозии для нефтедобычи, эффективных при высоких температурах (до 180 °С), в [60] рекомендуют продукты реакции жирных аминов и карбоновых кислот гетероциклического ряда (пиридинкарбоновые, хинолинкарбоновые). Наибольшую эффективность проявляют амиды 2-пиридинкарбоновой кислоты и ненасыщенных аминов C_{18} .

Ингибитор, описываемый в [61], находит применение в целях защиты от коррозии сооружений для добычи нефти с высоким содержанием минерализованной воды, проявляя повышенный защитный эффект независимо от обводненности нефти и содержания в ней солей, уменьшая количество отложений на сооружениях, облегчая деэмульгирование водно-нефтяной эмульсии. Расход ингибитора при этом относительно невелик. Он получен на основе эфира высшей жирной кислоты C_{10} - C_{20} с аминспиртом и эфира аминспирта с ортофосфорной кислотой. Дополнительно содержит натриевую соль этилендиаминотетрауксусной кислоты при соотношении компонентов 7 : 2 : 1 соответственно. Способ применения ингибитора заключается в обработке трубопровода в течение 12 - 24 часов деэмульгирующим раствором, после чего осуществляют дозирование ингибитора при концентрации 0,005 - 0,1%.

В [62] рассмотрены защитные свойства ингибитора «Дигазфен», в состав которого входят производные хинолина и аминоэфиры жирного ряда.

Компоненты ингибитора не обладают достаточной защитной эффективностью в двухфазных сероводородсодержащих средах. Вместе с тем авторами отмечается эффект межкомпонентного синергизма, вследствие чего степень защиты ингибитора в обеих фазах достигает 99%.

Опытно-промышленные испытания ингибитора проводили в системе утилизации сточных вод Тарханского месторождения ПО "Оренбургнефть" на образцах из стали Ст 3, которые помещали в трубопровод, транспортирующий пластовую воду при давлении 6,5 МПа и температуре 8 - 15 °С. Пластовая вода представляла собой хлоридный рассол с общей минерализацией 5265,9 мг/л и содержанием сероводорода 220 - 390 мг/л (*pH* 6,7). Концентрация ингибитора составляла 150 - 100 мг/л. Данные лабораторного эксперимента свидетельствуют о том, что защитная эффективность ингибитора «Дигазфен» возрастает при увеличении температуры с 25 до 60 °С и остается далее (до 90 °С) неизменной.

Известно [62], что для гетероароматических соединений одним из необходимых условий протекания адсорбции является высокая плотность электронов на донорных атомах ингибитора. Хинолин, для которого это условие соблюдается, адсорбируется за счет неподеленной пары электронов атома азота и вакансий в d-зоне железа. На границе раздела фаз "металл-раствор" происходит дополнительное взаимодействие атомов поверхности железа с ароматической системой хинолина. Участие во взаимодействии π -электронов обуславливает "плоскую ориентацию" молекул хинолина. Его защитная эффективность выше в углеводородной среде.

Атомы кислорода и азота аминоэфиров обеспечивают им высокую поверхностную активность, а углеводородные радикалы молекул увеличивают степень заполнения поверхности. Хорошая растворимость аминоэфиров в воде способствует проявлению ими ингибирующей активности в водной фазе.

Углеводородные радикалы, обладающие гидрофобными свойствами, направлены в сторону агрессивной среды и отталкивают воду и коррозионно-

активные частицы, а также дополнительно экранируют поверхность металла и усиливают ее блокирование.

Согласно [63 - 68], водная среда, содержащая растворенную углекислоту, является агрессивной, если ее количество выше, чем требуется для поддержания растворимости карбоната кальция, а парциальное давление углекислоты ниже 0,02 МПа.

В [69] описан метод ингибирования коррозии нефтяного оборудования и труб при их контакте с водно-нефтяной средой путем формирования защитной пленки ингибитора, который может быть получен взаимодействием непредельной жирной кислоты C_{18} с малеиновым ангидридом или фумаровой кислотой. Продукт этой реакции взаимодействует далее с многоатомным спиртом, образуя кислый эфир, являющийся ингибитором коррозии. Эфир может реагировать с аминами, оксидами, гидроксидами металлов, аммиаком, нейтрализующими эфирами.

Для ингибирования карбонатного КР углеродистых сталей в газовых или жидкостных потоках сред нефтепереработки, содержащих компоненты - NH_3 , CO_2 , HCN , H_2S , H_2O , в [70] предлагают вводить в среду соединение жирного имидазолина, жирных амидов, жирных сложных эфиров или их смесей. Указанное соединение является продуктом взаимодействия жирной карбоновой кислоты $C_8 - C_{30}$ с различными заместителями или нафтеновых кислот с гетеросоединениями $XCH_2 [CH_2YCH_2]_nCH_2X$, где $X - NRH$, OH или их смеси, $Y - -NR-$ или $-O-$ или их смеси, $R - H$, CH_3 , C_2H_5 или их смеси, $n = 0 - 6$. Соотношение кислота/гетеросоединение составляет $(0,5 - 2,5) / 1$. Предлагаемое соединение в концентрации $1 - 1000 \cdot 10^{-4} \%$ эффективно ингибирует карбонатное КР.

В [71] отмечается, что в настоящее время накоплен опыт использования ингибиторов в подобных условиях. Наибольшее распространение получили ингибиторы АНПО, ВЖС, КО и СТ.

Ингибитор АНПО, представляющий собой смесь алифатических аминов $C_{12} - C_{18}$, не обладает необходимым защитным действием.

Эффективность защиты зависит от длины углеводородного радикала карбоновых кислот, содержащихся в природном газе. Низкомолекулярные водорастворимые кислоты снижают, а высшие - усиливают защитное действие ингибиторов.

Ингибитор ВЖС, являющийся смесью натриевых солей моно- и дикарбоновых кислот, вторичных жирных спиртов, эфиров, лактонов и кетонов, имеет большую степень защиты по причине непостоянства состава во времени. В составе ВЖС в качестве антикоррозионных добавок достаточно эффективны только натриевые мыла высших карбоновых кислот. Вторичные жирные спирты оказывают незначительное ингибирующее действие вследствие адсорбции органических анионов на поверхности металла. Применение ингибитора ВЖС затруднено высокой температурой застывания, низкой растворимостью и несовместимостью органических растворителей с минерализованными водами.

Наибольшую эффективность ингибиторы углекислотной коррозии проявляют при совместном использовании кислород-, азотсодержащих органических соединений и кислородсодержащих растворителей-гомогенизаторов типа диэтиленгликоля, полипропиленгликоля или метанола.

Наиболее перспективной для промышленного синтеза ингибиторов является система, состоящая из кислородсодержащих соединений типа высших жирных кислот или их солей (например, флотореагент ВЖС) и аминов или их солей (АНПО, АНП-20, ГИПХ-3). Представляет интерес ингибиторная система ВЖС-ДЭГ-АНПО (АНП-20, ГИПХ-3), обладающая необходимыми технологическими и защитными свойствами. Ингибитор коррозии, состоящий из 5 % АНПО (АНП-20, ГИПХ-3), 75 % ВЖС и 20 % ДЭГ получил название «СТ».

Испытания «СТ» на защитные свойства проводили в уксуснокислом хлорнатриевом, хлоркальциевом, метанольном и диэтиленгликолевом растворах, насыщенных CO_2 , в турбулентном режиме при температуре 80 °С. Ингибирующий эффект усиливается с увеличением агрессивности среды и

концентрации ингибитора, причем его резкое возрастание наблюдается при концентрации ингибитора $0,125 \text{ кг/м}^3$. Дальнейшее увеличение концентрации практически не влияет на степень защиты.

Наибольшую эффективность ингибитор «СТ» имеет в двухфазной среде турбулентного и ламинарного потоков, а также в паровой фазе. В водной среде степень защиты снижается. Усиление защитного действия ингибитора в системе углеводород-электролит объясняют образованием углеводородной прослойки в адсорбированной на металле пленке ингибитора.

Ингибитор «СТ» при промысловых испытаниях в двухфазном ламинарном потоке показывает степень защиты 99 - 99,8 %. В случае газожидкостного турбулентного потока эффективность защиты наземного оборудования скважин ингибитором «СТ» составляет 90 - 95 %, а подземного - 95 - 98 %. Степень защиты стали от наводороживания - 98 %, от водородного охрупчивания - 95 %. Время последействия ингибитора «СТ» весьма значительно и составляет 25 - 35 суток.

В [72] приведены результаты исследований защитных свойств некоторых известных (ИКБ-2-2Д и Нефтехим-1, Олазол-1 и ФОМ-9-12) ингибиторов.

Ингибитор Олазол-1 является смесью производных имидазолина с амидами высокомолекулярных жирных кислот, а ФОМ-9-12 - продуктом конденсации замещенных фенолов с этаноламином.

Защитные свойства ингибиторов оценивали методом поляризационного сопротивления, рассчитывая скорость коррозии i_k (мм/год) стали 20 по формуле:

$$i_k = K / R_p \quad (1)$$

где K - коэффициент пересчета;

R_p - поляризационное сопротивление электродной реакции.

Поляризационные испытания проводили потенциодинамическим методом в трехэлектродной ячейке с разделенными катодным и анодным

пространствами, используя цилиндрический рабочий электрод и хлорсеребряный электрод сравнения.

Опыты ставили при 50 °С в недеаэрированной углекислотной среде, моделирующей подтоварные воды Самотлорского месторождения следующего состава (г/л): $NaCl$ - 15, $CaCl_2$ - 15, $NaHCO_3$ - 1,5, $MgCl_2$ - 0,2 (pH 6,5 - 6,7). Ингибиторы вводили в среду в виде 10 %-ных растворов в спирте или нефти.

Все ингибиторы, использованные в виде нефтяных растворов, при концентрации 200 мг/л в среде обеспечивают степень защиты стали 93 - 97 % (Олазол-1 - 93 %, ФОМ-9-12 - 94 %, Нефтехим-1 - 95,8 % и ИКБ-2-2Д - 97,1 %). Скорость коррозии через 2 - 4 ч после введения ингибиторов устанавливается на уровне 0,18-0,25 мм/год.

Характер действия ингибиторов, вводимых в среду в виде спиртовых растворов, иной. Потенциал коррозии стали в случае применения ингибитора ФОМ-9-12 устанавливается быстрее. Значения потенциалов коррозии для ингибиторов ФОМ-9-12 и Олазол-1 более электроотрицательны. Это, по мнению авторов [72], свидетельствует о лучшей сорбируемости ингибиторов на стали, когда их вводят в среду в виде нефтяных растворов, и о преимущественном торможении ингибиторами анодного процесса. Последнее подтверждается ходом поляризационных кривых для всех ингибиторов. Спиртовые растворы ингибиторов ИКБ-2-2Д и Нефтехим-1 сильнее замедляют анодный процесс коррозии, а аналогичные растворы ингибиторов Олазол-1 и ФОМ-9-12 тормозят катодный процесс восстановления кислорода.

Высокие защитные свойства нефтяных растворов ингибиторов Олазол-1 и ФОМ-9-12 [72] связывают с более благоприятными условиями их сорбции на поверхности стали в данной коррозионной среде. Нефть, частично гидрофобизируя поверхность, улучшает сорбируемость ингибиторов, которые имеют активные имидазольные, амидные, оксиэтильные и фенольные группы.

В [73] обсуждается эффективность ингибирования углекислотной коррозии стали в условиях образования осадков солей.

В связи с тем, что защита технологического оборудования нефтегазовой отрасли от углекислотной коррозии выделилась в самостоятельную проблему сравнительно недавно, ассортимент ингибиторов, предназначенных для предотвращения углекислотной коррозии, относительно невелик. В разное время с этой целью использовали следующие реагенты: КО СЖК; ИКСГ-1 (кальциевая соль кислого гудрона); ВЖС - водорастворимый ингибитор-флотореагент, содержащий жирные кислоты и их производные; ингибитор ИКНС-АзНИПИнефть. В последние годы освоен выпуск значительного количества химических продуктов для защиты от коррозии оборудования, которое эксплуатируется в средах, содержащих как чистый сероводород, так и смесь сероводорода с углекислым газом.

Таким образом, при углекислотной коррозии стали в условиях образования осадков солей защитная эффективность многих известных ингибиторов (например, Нефтехим-1, Нефтехим-3В, Олазол-254Л, ингибиторы серии СНПХ) становится явно недостаточной, в связи с чем целесообразно проведение исследований по разработке новых реагентов с учетом особенностей коррозионного процесса.

Применение в нейтральных средах ингибиторов коррозии металлов на основе солей СЖК вместо экологически небезопасных хроматов или нитритов находит все большее распространение [74].

Влияние добавок натриевых СЖК на электрохимическое поведение железа Армко изучали в нейтральном ($pH\ 7,4$), не перемешиваемом, естественно аэрируемом боратном буферном растворе как без, так и с добавлением $NaCl$. В качестве СЖК исследовали: замещенные формиата - $RCOONa$, где R - алкил с C_1-C_3 ; пропионата - $R(CH_2)_2COONa$, где $R = C_{18}H_{37}NH$ и др. Продолжительность испытаний составляла 15 суток. Натриевые соли СЖК и хлорид вводили после установления потенциала

коррозии. Защитный эффект определяли по разности потенциалов питтингообразования в смешанном и хлоридном буферированном боратами растворе. Зарегистрированный высокий защитный эффект определяется гидрофобностью СЖК. При этом блокирование ингибитором активных центров поверхности железа необязательно должно быть связано с хемосорбцией анионов СЖК. Оно может происходить вследствие облегчения СЖК поверхностей диссоциации воды, вследствие чего образование пассивирующего комплекса на металле не вызывает затруднений. При этом, чем выше гидрофобность СЖК, тем значительнее ее поверхностная активность. Способность к образованию полимолекулярной барьерной пленки на поверхности еще не является достаточным критерием для оценки ингибирующей способности СЖК. Последняя высока только у СЖК, образующих низкодефектные полимолекулярные пленки и прочно хемосорбирующихся на поверхности металла (олеат, фенилундеканат, линолеат). Лаурат, тридеканат, капронат и кротонат натрия не обеспечивают полную защиту стали от коррозии, поскольку после проведения испытаний на образцах обнаруживаются питтинги и язвы.

Соли карбоновых кислот известны своими защитными свойствами в нейтральных средах. В последнее время разработан, изучен и рекомендован к эксплуатации ряд высокоэффективных ингибиторов [75]: фенилантранилат, СКМ-1 и др. Растительные масла, содержащие алифатические карбоновые кислоты и пригодные для сульфатирования по двойным связям, являются сырьем, из которого можно получать недорогие, эффективные, нетоксичные ингибиторы. Так, известный ингибитор СКМ-1 представляет собой сульфатированное касторовое масло. Олеат натрия также известен как ингибитор коррозии.

Влияние окислителей на скорость коррозии железа в кислой и нейтральной сульфатной среде в [76] объясняют с помощью представления о непосредственном участии в анодной реакции растворения металла OH^- - ионов, образующихся в сопряженной катодной реакции восстановления

окислителя. Предполагается, что даже в кислой среде при катодном восстановлении кислородсодержащего окислителя образуется OH^- - ион, часть которого не нейтрализуется H^+ , а успевает адсорбироваться на поверхности металла и принять участие в анодном процессе. Таким образом, окислители ускоряют коррозию железа в кислой среде, и тем в большей степени, чем больше образуется OH^- - ионов согласно стехиометрической реакции восстановления данного окислителя. Введение в кислые растворы в дополнение к кислородсодержащим окислителям органических олеинов приводит к ингибированию коррозии, поскольку наличие слоя адсорбированных OH^- - ионов способствует адсорбции органических катионов. В нейтральной среде избыточное по сравнению со стехиометрическим количество катоднообразующихся OH^- - ионов, необходимых для протекания анодной реакции, приводит к пассивации электрода. При этом кислородсодержащий окислитель действует как ингибитор коррозии.

Разработаны ингибирующие композиции на основе СЖК, тяжелого хлорида (отход химического производства) и различных аминов, защитное действие которых изучено гравиметрическим (в 3 %-ном растворе $NaCl$, содержащем 0,02 % уксусной кислоты и керосин) и потенциостатическим (1н $HClO_4$) методами [77]. Композиции оказывают значительное влияние на электрохимические процессы, происходящие на стали в кислых средах. При их различной концентрации в электролите заметно снижаются скорости катодной и анодной реакций.

С целью ингибирования коррозии металла, контактирующего с теплоносителями (например, водным раствором антифриза в двигателях внутреннего сгорания), создана композиция [78], которая представляет собой смесь карбоновых кислот трех типов: одноосновной алифатической кислоты (каприловой или капроновой); двухосновной кислоты с любым углеводородным радикалом, в том числе имеющим заместители, содержащие атомы кислорода, азота, серы и хлора (себациновая кислота); одноосновной

алифатической кислоты с циклическим углеводородным заместителем (4-циклогексилмасляной или 2- и 3-циклогексилпропионовой). Предпочтительное соотношение типов кислот составляет (2 - 4) / (0,1 - 1) / (0,2 - 3) по весу соответственно. Наряду с кислотами могут быть использованы их соли.

Скорость коррозии низкоуглеродистой стали в 0,5 М HCl , содержащем до 0,1 % об. жидких амфотерных ПАВ типа $NH_2(CH_2)_2NHCH(COOH)-CH_2C(=O)NHR$, где $R - C_{10}H_{21}, C_{11}H_{23}, C_{12}H_{25}, C_{13}H_{27}, C_{15}H_{31}, C_{17}H_{35}$, измеряли [79] методом экстраполяции тафелевых участков гальваностатических поляризационных кривых на значения потенциала коррозии. Эффективность ингибирующего действия ПАВ возрастала с увеличением их концентрации в среде в соответствии с изотермой адсорбции Лэнгмюра. Максимальная степень защиты составила 86 - 96 %. В зависимости от величины R эффективность действия ПАВ увеличивалась при переходе от $C_{10}H_{21}$ к $C_{13}H_{27}$, что авторы объясняют возрастанием электронной плотности на адсорбционных центрах молекулы при увеличении длины углеводородной цепи. При переходе от $C_{13}H_{27}$ к $C_{17}H_{35}$ эффективность не изменялась, что связано, по мнению авторов, с компенсацией увеличивающегося электронодонорного эффекта углеводородной цепи возрастающими стерическими затруднениями.

II. ОПИСАНИЕ МЕТОДИК ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Методика расчета

Квантовохимические расчеты молекул проведены по полуэмпирическому методу в приближении MINDO/3, AM1 с использованием программ HyperChem7 и Accelrys Material Studio с полной оптимизацией геометрических параметров.

В результате рассчитана энергия молекулярных орбиталей (EIGENVALUES (IV)), которые являются линейными комбинациями всех атомных орбиталей в молекуле. При рассмотрении энергии атомных орбиталей наиболее важными являются верхняя занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) и низшая вакантная (свободная) молекулярные орбитали (НСМО или НВМО). ВЗМО характеризует электронодонорные свойства молекулы, а энергия ВЗМО является потенциалом ионизации НСМО или НВМО характеризует электронно-акцепторные свойства молекулы и энергия НСМО представляет собой энергию сродства электронов. Рассчитаны энергии всех образующихся молекулярных орбиталей (EIGENVALUES(IV)), которые являются линейными комбинациями всех атомных орбиталей в молекуле. При рассмотрении энергии атомных орбиталей наиболее важными являются верхняя занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) и низшая вакантная (свободная) молекулярные орбитали (НСМО или НВМО).

Другими важными рассчитываемыми электронными характеристиками являются заряды на атомах по Малликену (CHARGES) и координаты атомов, с помощью которых рассчитываются длины связей и углы в молекулах, которые для удобства представлены в виде рисунков 3.4-3.9. Программа позволяет также рассчитывать и валентные углы, а также торсионные углы, т.е. получать полную информацию о геометрии молекулы. Для установления степени завершенности геометрии использовали градиент. Градиент является скоростью изменения энергии молекулярной системы как функции позиций атомов. Нулевой градиент соответствует минимальной энергии (локальному или глобальному минимуму или переходному расстоянию). По значениям

градиента для всех рассчитанных молекул можно заключить, что оптимизация геометрии прошла успешно.

Значение полной энергии представляет собой сумму электронной энергии и энергии отталкивания остовов. Электронная энергия представляет собой потенциальную энергию электронов в молекуле и, следовательно, имеет отрицательный знак. Энергия отталкивания ядерных остовов или энергия межъядерного взаимодействия определяется как электростатическое взаимодействие положительных точечных зарядов и, следовательно, имеет положительный знак. Связывающая энергия характеризует энергию, выделяющуюся при образовании химических связей и равна полной энергии за вычетом энергии изолированных атомов или энергии атомизации.

Для определения теплоты образования вычисляется теплота образования различных ионнов оксалата железа с использованием экспериментальных значений теплот образования атомов углерода, водорода, кислорода, железа и автоматически рассчитанных программой энергий атомизации, электронной энергии, энергии межъядерного взаимодействия.

$$\Delta H_f = n\Delta H_f(C) + m\Delta H_f(H) + k\Delta H_f(O) + \Delta H_f(Fe) - E(\text{из. атомов}) + E(\text{электрон}) + E(\text{межядер}) \quad (3.1)$$

где n, m, k – число атомов

Ниже приведены структуры рассчитанных соединений.

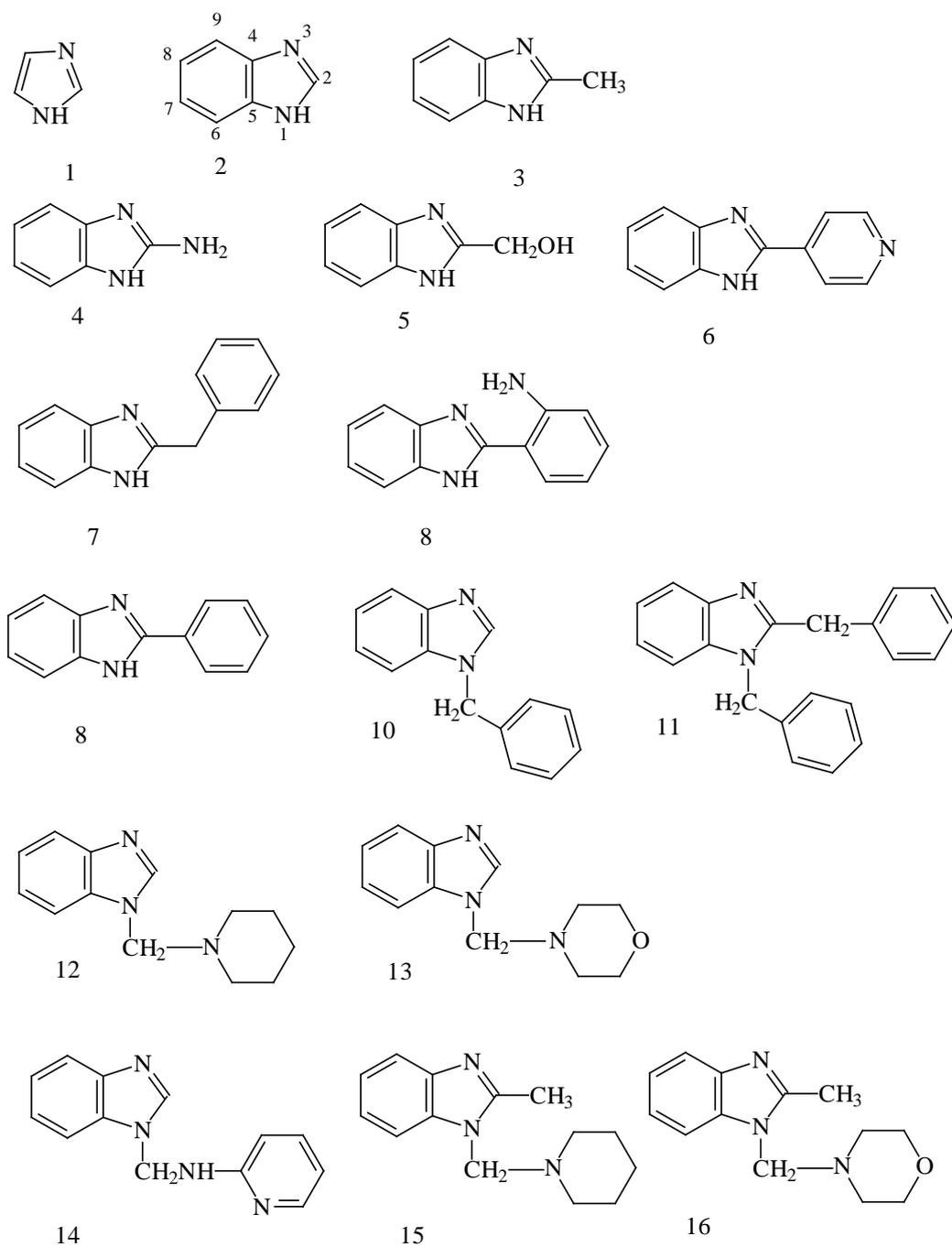


Рис.1 Структуры рассчитанных соединений.

2.2. Экспериментальная установка для определения ингибиторной активности

На рис. 2 приведена схема экспериментальной установки для определения противокоррозионной активности для проведения коррозии в условиях проточной установки. Вращающийся вал с мотором позволяет регулировать скорость потока в растворе кислоты, при этом медные пластинки прочно прикрепляются к тефлоновым подложкам.

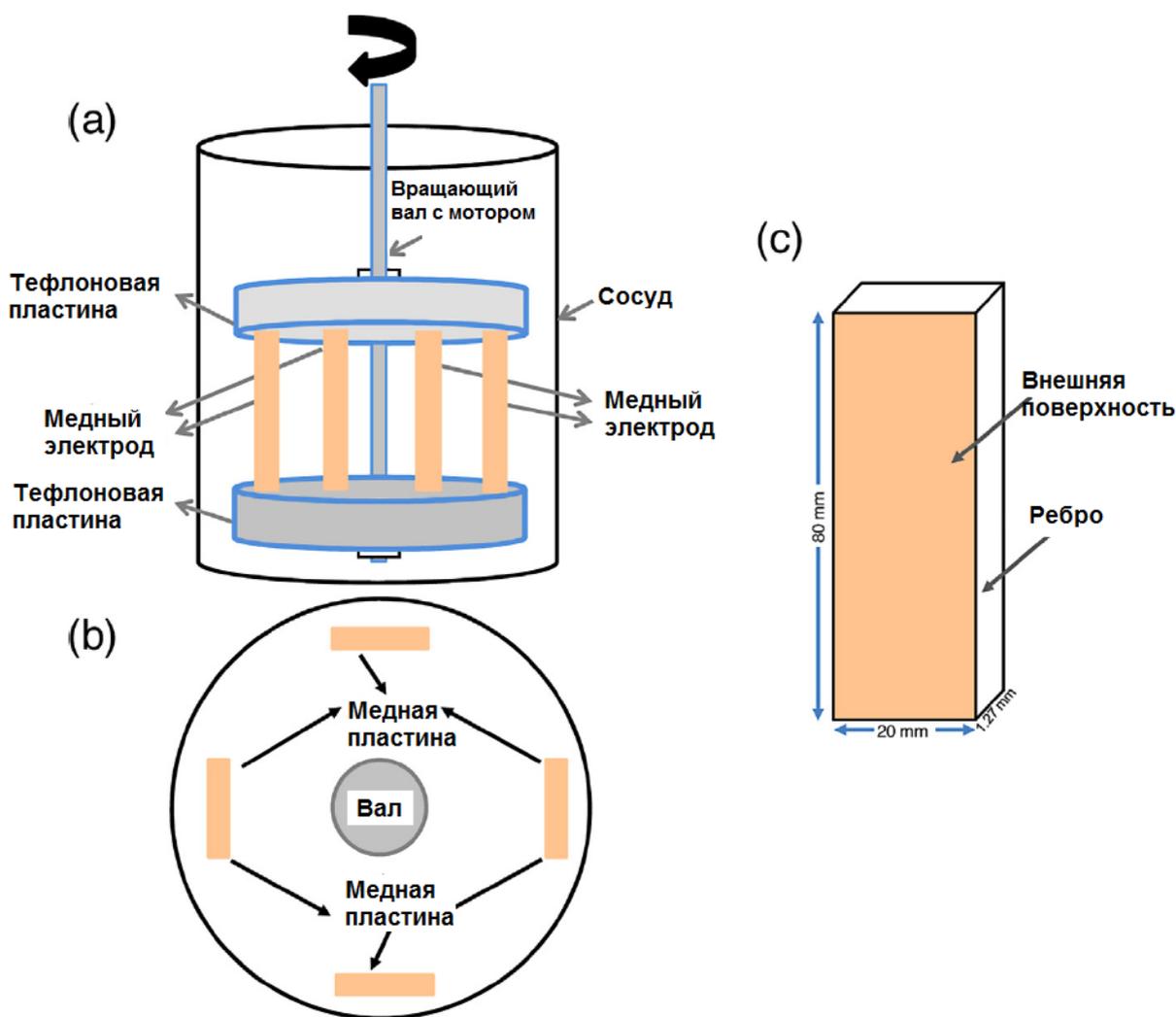


Рис. 2 Экспериментальная установка для определения противокоррозионной активности (а), вид сверху (b), размер образца пластины.

На рис. 3 приведены результаты, полученные при испытании на коррозионную активность как с добавлением, так и без добавления ингибитора - бисаминобензимидазола

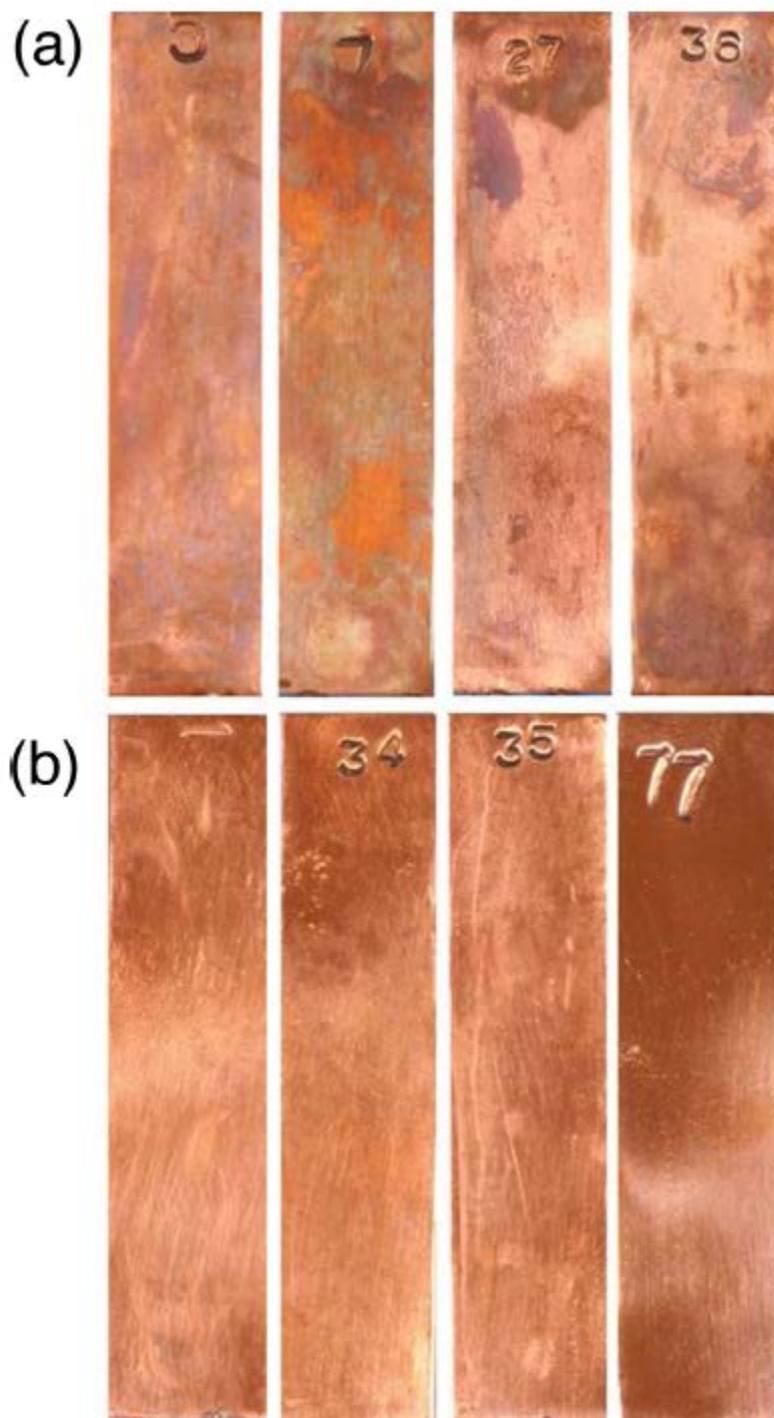


Рис. 5. Результаты испытаний без добавления ингибитора коррозии - бисаминобензимидазола (а), с добавлением (б) ингибитора коррозии.

III. ИЗЛОЖЕНИЕ ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1 Количественное соотношение структуры - активность (Quantitative Structure–Activity Relationship (QSAR)

Разработка методов надежного предсказания свойств различных классов химических соединений, поиск количественного соотношения структура - активность (Quantitative Structure–Activity Relationship, QSAR) является многопрофильной задачей, включающей в себя различные подходы в рамках химии, физики и математики. В настоящее время для защиты от коррозии металлов широко применяются органические ингибиторы коррозии. Имеется множество публикаций, в которых пытаются связать структуру ингибиторов в зависимости от их способности к адсорбции на поверхности металл/раствор. Полуэмпирические квантово-химические методы успешно позволяют провести корреляцию вычисленных данных с эффективностью ингибирования.

Главная проблема QSAR – выбор набора дескрипторов молекулярной структуры, который достаточен для описания заданного свойства. Хорошие перспективы при решении данной проблемы имеют методы квантовой химии, с помощью которых можно проводить расчеты электронной структуры и геометрии самых разнообразных химических систем вычислять ряд информативных дескрипторов структуры, перечисленных в таблице 1. Кроме того, современные пакеты квантово-химических программ позволяют оценить такие полезные величины как эффективная площадь поверхности молекулы, молекулярный объем, поляризуемость, рефракция [80].

Таблица 1

Расчетные индексы электронной структуры и энергетические индексы

Тип дескриптора	Предсказываемое физико-химическое свойство
Электронная плотность	Электрофильные и нуклеофильные центры, Дипольный момент
Порядок связи	Длина, силовая постоянная, прочность химической связи
Индекс свободной валентности	Реакционная способность в радикальных реакциях замещения
Суперделокализуемость	Электрофильные, нуклеофильные центры
Поляризуемость молекулы	Взаимодействие электронной оболочки с электрическим полем, реакционная способность
Полная энергия	Устойчивость конформации
Энергия связи	Энергия разрыва связи
Энергия высшей занятой МО	Энергия ионизации
Энергия низшей вакантной МО	Энергия сродства к электрону
Энергия электронного перехода	Электронные спектры поглощения
Энергия делокализации	Устойчивость сопряженной системы

Взаимосвязь между молекулярной структурой органических молекул и их антикоррозионным эффектом исследовалась в ряде работ [81], где изучены электронные структуры ингибиторов коррозии, влияние высшей занятой (ВЗМО) и низшей свободной молекулярных орбиталей (НСМО),

липофильность и гидрофильность молекул. Описаны корреляционные уравнения для различных органических составов, которые обладают различными типами хемосорбции в зависимости от способа адсорбции.

Известно, что для многих эффективных ингибиторов коррозии в кислых средах характерно наличие в молекуле нескольких гетероциклических атомов азота и некоторых других полярных групп. Подобные органические молекулы могут адсорбироваться на металлической поверхности, при этом химическая связь может быть образована с участием электронной пары атомов N и/или π -электронного облака, таким образом уменьшается коррозионная атака на металлы в кислых средах. Анतिकоррозионное действие органических молекул может быть объяснено адсорбцией на поверхности металла. Физическая адсорбция хотя и является слабой, но обязательно предшествует хемосорбции. Так как поверхность железа заряжена положительно в кислом растворе [82], органические молекулы, имея отрицательно заряженные центры, могут адсорбироваться на поверхности металла. Предполагается, что молекулы адсорбируются параллельно к поверхности, что обуславливает взаимосвязь между рассчитанным зарядом и эффективностью ингибирования. Хорошие корреляции были найдены между антикоррозионной активностью и распределением электронной плотности.

Наблюдаемая взаимосвязь между зарядом и эффективностью ингибирования для молекул с планарной структурой может объясняться хемосорбцией органических молекул, которая происходит благодаря хелатированию на металлической поверхности. Органические молекулы могут предоставлять электроны незанятым d-орбиталям металлов и принимать электроны от орбиталей металлов на разрыхляющие орбитали, образуя дативные связи. Чем выше энергия ВЗМО органических молекул, тем легче происходит переход электронов на незанятые d-орбитали металла, и тем выше антикоррозионная активность. Чем ниже энергия НВМО, тем легче принимать электроны d-орбиталей металла и выше ингибиторная

способность. Также при рассмотрении адсорбции можно использовать разницу между энергиями граничных молекулярных орбиталей (МО) – ($E_{\text{НВМО}} - E_{\text{ВЗМО}}$), широко используемая для характеристики металлокомплексов, качественного объяснения структурной стабильности и конформаций многих молекулярных систем, для объяснения окислительно-восстановительных свойств и др.

3.2. Квантово- химическое исследование некоторых производных бензимидазола как ингибиторов коррозии

В настоящей работе обсуждается корреляционная зависимость противокоррозионной активности ($P, \%$) имидазола и различных производных бензимидазола (рис.1) [83] при коррозии железа в 1 М растворах HCl с некоторыми расчетными квантово-химическими параметрами. Ниже приведены структурные формулы соединений, показавших наибольшую ингибиторную активность.

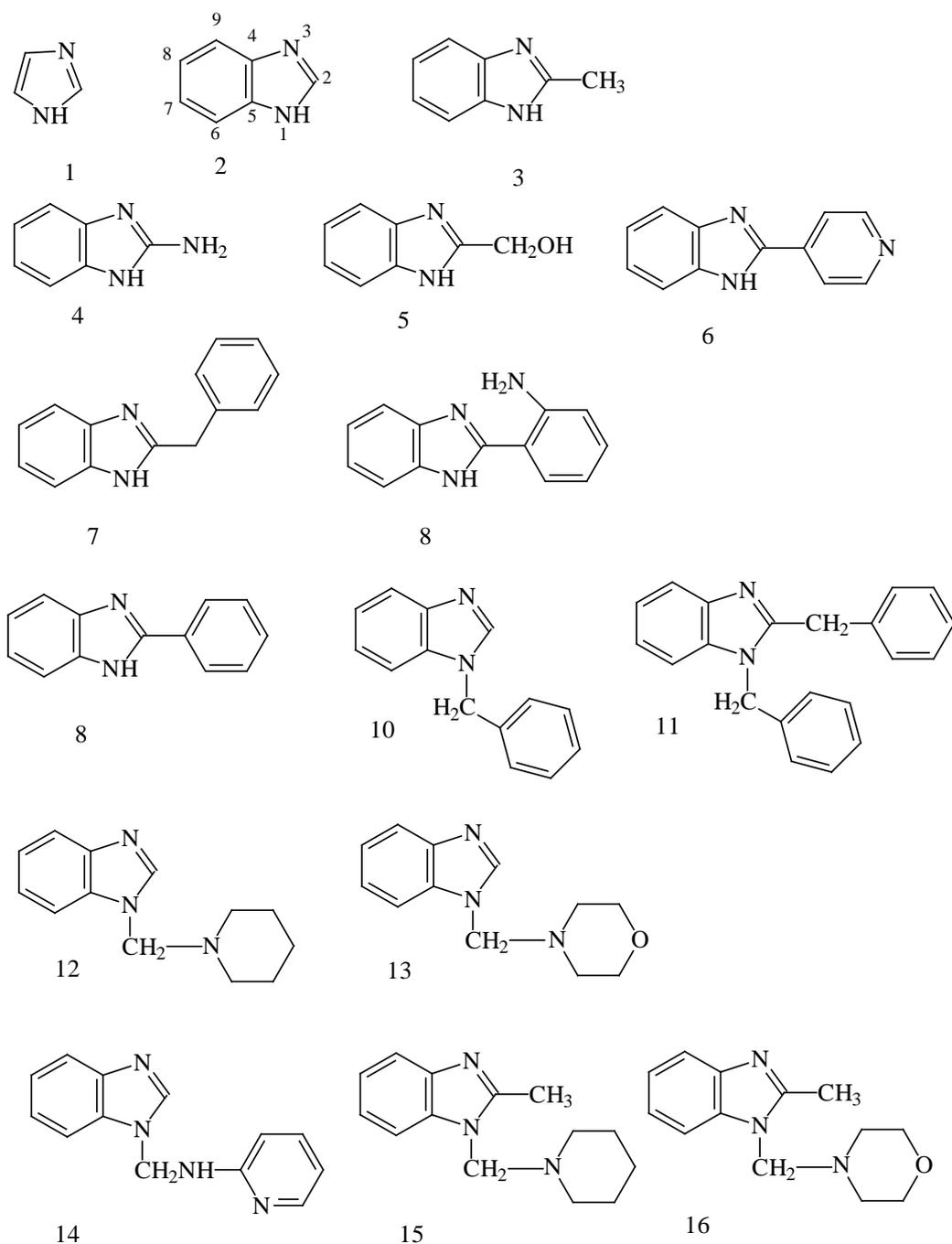


Рис.1 Структуры наиболее активных рассчитанных соединений.

Теоретические вычисления были выполнены на ограниченном методом Хартри-Фока (RHF), используя SCF-МО полуэмпирические методы MINDO/3, MNDO, PM3 и AM1 в пакете программ Hyper Chem 7.0, Accelrys MS Modeling 3.0.1 [84] на персональном компьютере Intel Pro Pentium на 1.40 ГГц. Первоначальная оценка конфигураций всех структур была получена методом молекулярной механики [84], далее проводилась полная

оптимизация всех геометрических параметров (длины связи, углы, торсионные углы), используя полу эмпирические квантово-химические методы MINDO/3, MNDO, PM3, AM1.

В работе [85] для нахождения взаимосвязи между структурой и протокоррозионным действием молекулы 1-11 разделили на серии и наилучшая корреляция найдена при применении расчетов методами MINDO/3 (для молекул непланарной структуры) и AM1 (для молекул планарной структуры). Коэффициенты корреляции были выше 60%, что принято допустимым при квантово-химических исследованиях коррозии [85].

В качестве ингибиторов коррозии нами синтезирован ряд оснований Манниха на основе бензимидазола (86-90) и рассчитаны их электронные структуры.

Для подтверждения взаимодействия между поверхностью металла и молекулами ингибитора проведен регрессионный анализ ингибирующей активности, получены уравнения связывающие активность, заряды, энергию граничных орбиталей, а также разницу между уровнями граничных орбиталей ($E_{\text{HВМО}} - E_{\text{ВЗМО}}$). Как видно, ингибирующая эффективность увеличивается с уменьшением $E_{\text{HВМО}} - E_{\text{ВЗМО}}$, что указывает на стабильность образующихся комплексов.

$$R = -46.8475 \cdot E_{\text{HВМО}} + 65.8529 \cdot E_{\text{ВЗМО}} + 103.4553 \cdot q_{\text{N1}} + 651.8723$$

$$R^2 = 0.81$$

Экспериментальные данные по гравиметрическому измерению антикоррозионного действия ($R_{\text{эксп}}$, %), а также некоторые квантово-химические расчетные данные (типа энергии высшей занятой молекулярной орбитали ($E_{\text{ВЗМО}}$), энергии низшей вакантной орбитали ($E_{\text{HВМО}}$), энергии электронного перехода ($E_{\text{HВМО}} - E_{\text{ВЗМО}}$), дипольного момента (μ), зарядов на атомах гетероцикла (q_{N1} , q_{N3}), используемые в качестве дескрипторов при нахождении взаимосвязи, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Квантово-химические параметры, рассчитанные методом MINDO/3

Соединение	$E_{\text{НВМО}}$, эВ	$E_{\text{ВЗМО}}$, эВ	$E_{\text{НВМО}} - E_{\text{ВЗМО}}$, эВ	q_{N1}	q_{N3}	μ , Дб	$P_{\text{эксп.}}$, %	$P_{\text{теор}a}$, %	$P_{\text{теор}b}$, %
1	1,748	-8,304	10,052	-0,17	0,045	3,003	17,5	5,6	21,7
2	1,086	-8,085	9,171	-0,028	-0,2	3,004	29	65,7	45,8
3	0,987	-7,964	8,942	-0,395	-0,218	3,008	35	40,3	56,9
4	1,289	-7,425	8,714	-0,104	-0,307	4,16	88,5	91,8	58,3
5	0,875	-8,063	8,938	-0,019	-0,195	3,35	83,5	77,9	67,1
6	0,68	-7,926	8,606	-0,042	-0,222	2,71	92,5	93,7	90,2
7	0,864	-7,934	8,798	-0,037	-0,222	2,91	93,3	85,1	98,8
8	0,847	-7,808	8,655	-0,052	-0,237	3,4	94	92,6	102,7
9	1,007	-7,802	8,809	-0,047	-0,23	3,81	95	86,0	90,2
10	0,669	-7,986	8,655	-0,051	-0,193	2,87	95	89,4	81,9
11	0,694	-7,923	8,617	-0,062	-0,216	2,65	96	91,2	105,9
12	0,611	-7,957	8,568	-0,211	-0,07	3,23	79	77,4	85,5
13	0,513	-8,044	8,557	-0,21	-0,064	2,53	77	76,4	82,1
14	0,749	-7,816	8,565	-0,21	0,067	2,87	87	80,4	90,5
15	0,530	-8,014	8,544	0,228	0,074	2,45	96	122,9	97,0
16	0,613	-7,965	8,578	0,228	0,076	2,91	95	122,2	96,5

$$P_{\text{теор}a} = -46,8475 \cdot E_{\text{НВМО}} + 65,8529 \cdot E_{\text{ВЗМО}} + 103,4553 \cdot q_{\text{N1}} + 651,8723$$

$$P_{\text{теор}b} = -0,0669 \cdot E_{\text{эл}} - 27,0130$$

В качестве дескриптора также применяли энергию протонизации, оцененную методами квантовой химии, как разность энергий нейтральной и протонированной форм. Наблюдается хорошая корреляция между разницей энергий электронов для протонированной формы и свободной молекулы ингибитора ($\Delta E_{\text{эл}}$), рассчитанных по методу PM3 (рис.3).

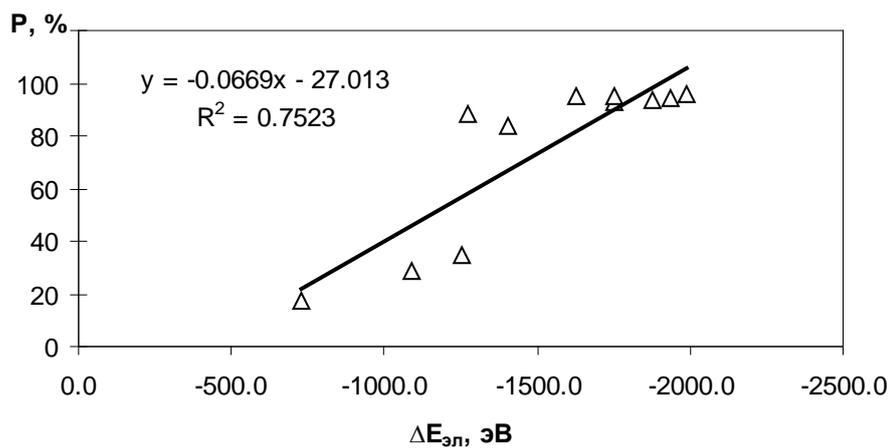


Рис.3. Зависимость антикоррозионного действия ($P, \%$) от разницы энергии электронов для протонированной формы и свободной молекулы ингибитора ($\Delta E_{эл}$).

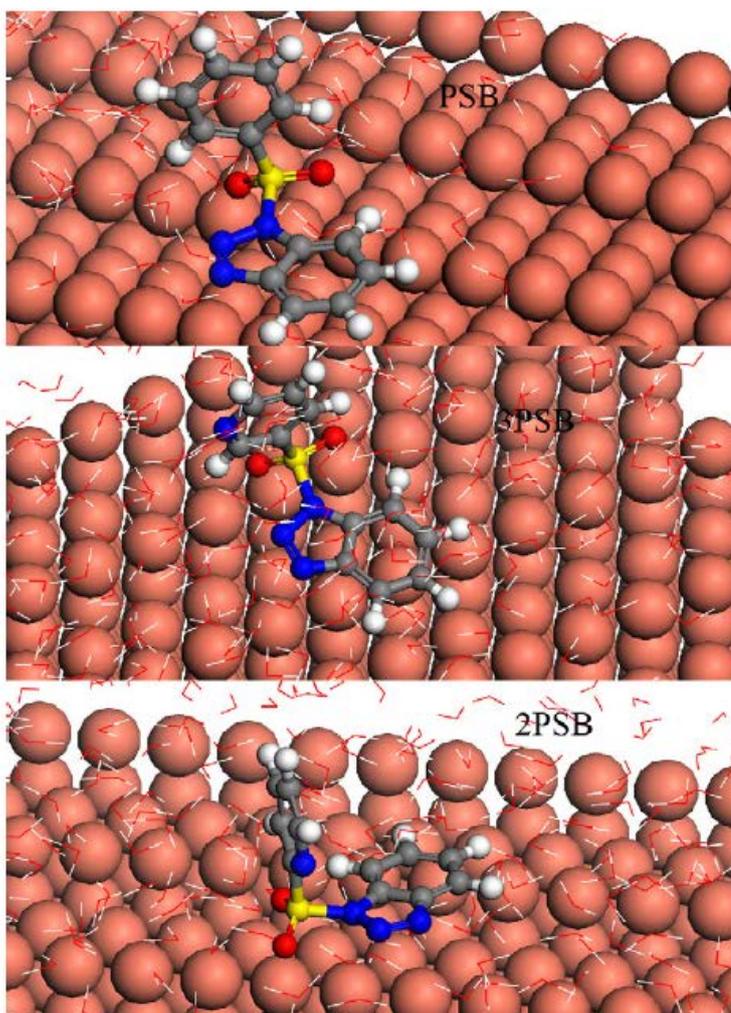


Рис.4. Адсорбция молекулы ингибитора на $\text{Si}(100)$

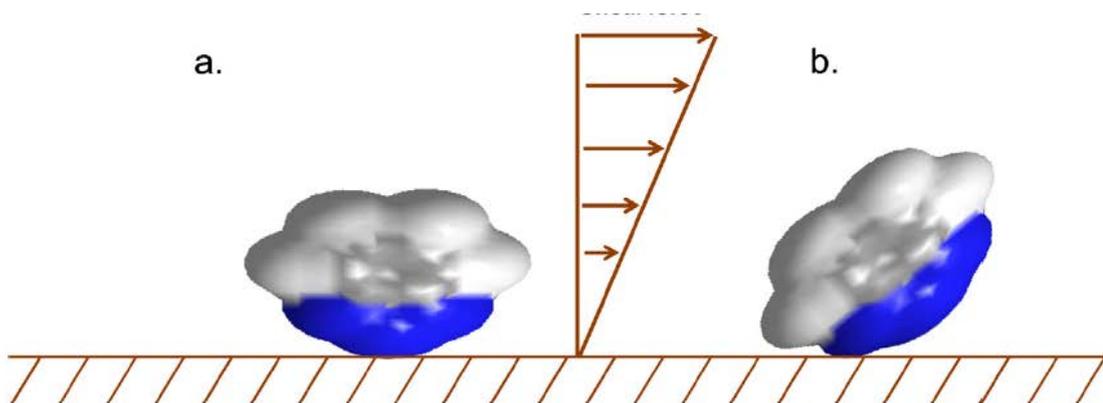


Рис.5. Адсорбция молекулы ингибитора на поверхности при сорбции в аппарате при перемешивании

3.2. Экспериментальное подтверждение ингибиторной активности

Чтобы предотвратить коррозионные процессы на меди и ее сплавах, а также на серебре, применяется ингибитор контактного типа — бензимидазольный ингибитор. Это вещество входит в контакт с солями 1 и 2-валентной меди, в результате чего возникают полимерные соединения, нерастворимые в водной среде и устойчивые к высоким температурам.

За счет возникновения нерастворимых структур, бензотриазол сдерживает так называемую «бронзовую болезнь». Рекомендуется применение бензотриазола для защиты как уже очищенных объектов, так и для предметов, у которых решено оставить коррозионное покрытие или патину без изменений. Бензотриазол также замедляет потемнение предметов из бронзы, меди и серебра.

После очистки от грязи и жира предметы кладутся в 3% раствор бензотриазола. При этом нужно поддерживать температуру, как минимум 20 градусов. Для обработки крупных предметов раствор нужно разогревать до 50 градусов. Далее металл просушивается и вытирается влажной х/б тканью.

Бензомидазолы относятся к канцерогенным веществам, поэтому нужно избегать непосредственного попадания раствора на кожные покровы. При работе нужно использовать защитные перчатки, фартук и очки. Наилучших результатов удастся достичь при получасовом погружении, если температура раствора составляет 70-80 градусов. В отдельных случаях бензимидазол дает больший эффект, в сравнении с бензотриазолом.

Допустимый уровень ингибитора — 1 грамм на литр. Кислород по большей части удаляется из воды в результате ее кипячения.

На рис. 7 приведены данные сканирующей электронной микроскопии.

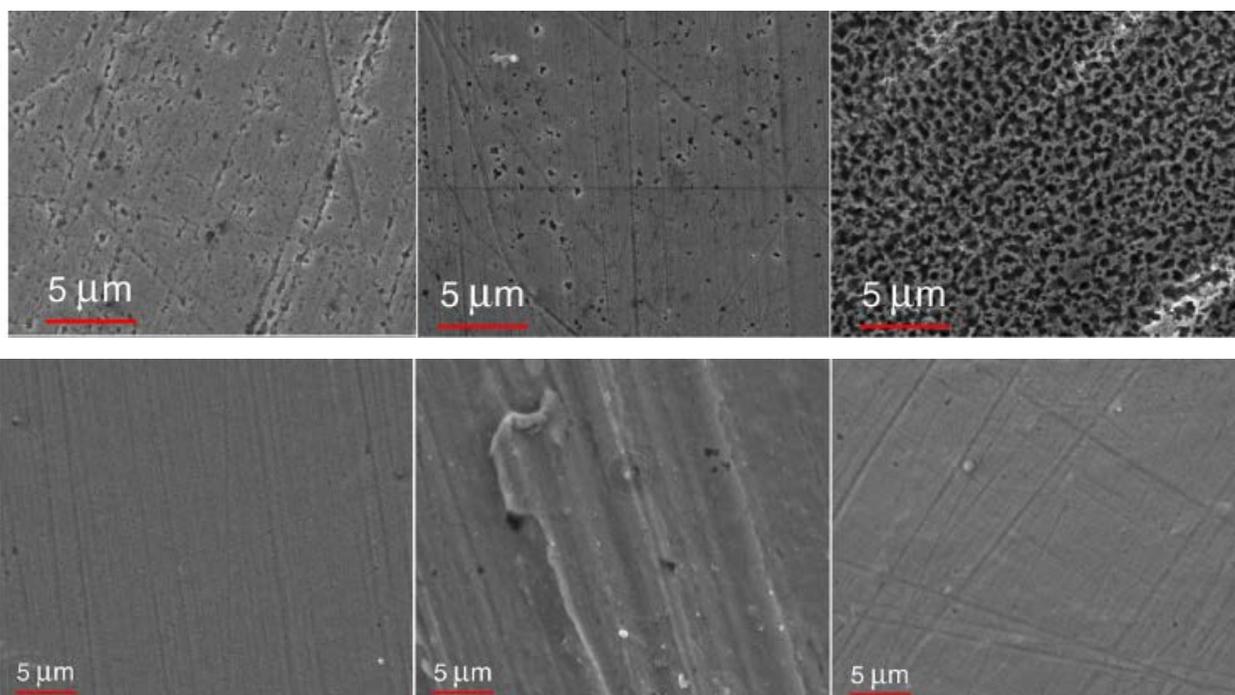


Рис. 6 Данные SEM спектроскопии поверхности меди после обработки ингибитором.

По данным рис. 6 видно, что поверхность меди после обработки ингибитором имеет структурированную поверхность с тонкой пленкой ингибитора на металле.

На основании экспериментальных данных установлено, что ингибиторы на основе 1-замещенного метилен аминобензимидазола проявляют антикоррозионную активность большую, чем для незамещенных бензимидазолов при защите меди (II) в кислых (HCl) растворах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучена корреляционная зависимость противокоррозионной активности (P, %) имидазола и различных производных бензимидазола при коррозии железа в 1 М растворах HCl с некоторыми расчетными квантово-химическими параметрами.

2. Теоретические вычисления были выполнены на ограниченном методом Хартри-Фока (RHF), используя SCF-МО полуэмпирические методы MINDO/3, MNDO, PM3 и AM1 в пакете программ Hyper Chem 7.0, Accelrys MS Modeling 3.0.1. Первоначальная оценка конфигураций всех структур была получена методом молекулярной механики, далее проводилась полная оптимизация всех геометрических параметров (длины связи, углы, торсионные углы), используя полу эмпирические квантово-химические методы MINDO/3, MNDO, PM3, AM1.

3. Наилучшая корреляция найдена при применении расчетов методами MINDO/3 (для молекул непланарной структуры) и AM1 (для молекул планарной структуры). Коэффициенты корреляции были выше 60%, что принято допустимым при квантово-химических исследованиях коррозии.

4. Наблюдается хорошая корреляция между разницей энергий электронов для протонированной формы и свободной молекулы ингибитора ($\Delta E_{эл}$), рассчитанных по методу PM3.

5. В результате расчета электронных структур ряда ингибиторов коррозии из класса бензимидазолов и проведения регрессионного анализа ингибирующей активности, получены уравнения связывающие антикоррозионное действие, энергию граничных орбиталей, заряды на

гетероатомах азота и разницы энергий электронов для протонированной формы и свободной молекулы ингибитора.

6. На основании экспериментальных данных установлено, что ингибиторы на основе 1-замещенного метилен аминобензимидазола проявляют антикоррозионную активность большую, чем для незамещенных бензимидазолов при защите меди (II) в кислых (HCl) растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цыганкова, Л. Е., Румянцев, Ф. А. Влияние масляного покрытия и анионного состава электролита на ингибирование коррозии меди бензотразолом в кислых средах// Коррозия: материалы, защита. – 2006, No 12. – С.31–36.
2. Кузнецов, Ю. И., Агафонкина, М. О., Шихалиев, Х. С., Андреева, Н.П., Потапов, А. Ю. Адсорбция и пассивация меди триазолами в нейтральных водных растворах // Коррозия: материалы, защита. – 2014, No 7. – С. 33–37.
3. A. Neville, C. Wang, Erosion–corrosion mitigation by corrosion inhibitors-an assessment of mechanisms, *Wear* 267 (2009) 195–203.
4. R.C. Barik, J.A. Wharton, R.J.K. Wood, K.R. Stokes, Electro-mechanical interactions during erosion–corrosion, *Wear* 267 (2009) 1900–1908.
5. M. Finsgar, I. Milosev, Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: a review, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2737–2749.
6. H. Gerengi, K. Darowicki, G. Bereket, P. Slepski, Evaluation of corrosion inhibition of brass-118 in artificial seawater by benzotriazole using dynamic EIS, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2573–2579.
7. K.F. Khaled, M.A. Amin, N.A. Al-Mobarak, On the corrosion inhibition and adsorption behaviour of some benzotriazole derivatives during copper corrosion in nitric acid solutions: a combined experimental and theoretical study, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 601–613.
8. H. Gerengi, K. Darowicki, P. Slepski, G. Bereket, J. Ryl, Investigation effect of benzotriazole on the corrosion of brass-MM55 alloy in artificial seawater by dynamic EIS, *J. Solid State Electrochem.* 14 (2010) 897–902.
9. A. Kokalj, S. Peljhan, M. Finsgar, I. Milosev, What determines the inhibition effectiveness of ATA ВТАН, and ВТАОН corrosion inhibitors on copper *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 16657–16668.

10. M. Milan, S. Antonijevic, M. Milic, B. Marija, B. Petrovic, Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1228–1237.
11. A. Kokalj, N. Kovacevic, S. Peljhan, M. Finsgar, A. Lesar, I. Milosev, Triazole benzotriazole molecular electronic adsorption properties, *Chem. Phys. Chem.* 12 (2011) 3547–3555.
12. H. Gerengi, P. Slepiski, G. Bereket, Dynamic electrochemical impedance spectroscopy and polarization studies to evaluate the inhibition effect of benzotriazole on copper–manganese–aluminium alloy in artificial seawater, *Mater. Corros.* 63 (2012) 1–8 No. 9999.
13. C. Kapsalis, G. Schmitt, R. Feser, B. Sagebiel, S. Wilmes, M. Macziek, *New Investigations on Critical Wall Shear Stresses of Cuni Alloys in Natural and Artificial Seawater*, EUROCORR, Stockholm, 2011.
14. ASTM G184, Standard practice for evaluating and qualifying oilfield and refinery corrosion inhibitors using the rotating cage, (West Conshohocken, PA: ASTM, 2005).
15. S. Papavinasam, R.W. Revie, M. Attard, A. Demoz, K. Michaelian, Comparison of laboratory methodologies to evaluate corrosion inhibitors for oil and gas pipelines, *Corrosion* 59 (2003) 897–912.
16. S. Papavinasam, R.W. Revie, M. Attard, A. Demoz, H. Sun, J.C. Donini, K.H. Michaelian, Laboratory methodologies for corrosion inhibitor selection, *Mater. Perform.* 39 (2000) 58–60.
17. M. Sahin, S. Bilgic, H. Yilmaz, The inhibition effects of some cyclic nitrogen compounds on the corrosion of the steel in NaCl mediums, *Appl. Surf. Sci.* 195 (2002) 1–7.
18. I. Çakmakçı, B. Duran, M. Duran, G. Bereket, Experimental and theoretical studies on protective properties of poly(pyrrole-co-N-methyl pyrrole) coatings on copper in chloride media, *Corros. Sci.* 69 (2013) 252–261.

19. F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenee, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(2-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2915–2931.
20. H. Gerengi, G. Bereket, Adsorption and inhibition effect of benzotriazole on brass 118 and Brass MM55 in artificial seawater, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 48 (2012) 361–366.
21. Peet N.P., Baugh L.E., Sunder S., Lewis J.E. Synthesis and antiallergic activity of some quinolines and imidazoquinolin // *J. Med. Chem.* -1985.-Vol.28.-№3.-S.298.
22. Заявка 2557570 Франция. Nouveaux derives de la quinolei leur procede de preparation et les compositions pharmaceutiques les renfermant / Regnier G., Guillonneau C., Lepagnol J. -Опубл. 05.07.85. - Реф. в: РЖХИМ. -1985.-№12.-120453 П.
23. Заявка 3308908 ФРГ. Bakterizide Mittel / Petersen U., Grohe K., Kuck K. -H. -Опубл. 13.09.84. -Реф. в: РЖХИМ. -1985. -№12. -120453 П.
24. Заявка 3808136 ФРГ. Arzneimittel, enthaltend Chinolin-2,5-dione, neue Chinolin-2,5-dione und Verfahren zu ihrer Herstellung / Muller E., Nickl J., Hecker A. -H. -Опубл. 21.09.89. -Реф. в: РЖХИМ. -1990. -№18. -18060 П.
25. Tumova L., Dusek J., Socha J., Hubik J. Tissue culture of *ononis arvensis* L. in vitro-new types of growth regulators // *Pharmazie.* -1989. -Vol.44. -№11. -P.799.
26. Манске Р., Кулка М. Органические реакции. -М.: Издательство ИЛ. -1956. -Т.7.
27. Эльдерфильд Р. Гетероциклические соединения. -М.: Издательство ИЛ. -1955. -Т.4.
28. Henning H.-G., Gelbin A. Syntheseverfahren fur Heterocyclen des Chinolin- und Chinolinolintyps // *Wiss. Z. Humboldt -Univ. Berlin. R. Math. Naturwiss.* -1989. -Vol.38. -№3. -P.249.

29. Sakamoto T., Kondo J., Jamanaka H. Synthesis of condensed heteroaromatic compounds using palladium - catalyzed reaction // *Heterocycles*. - 1988. -Vol.27. -P.2225.
30. Cheng Ch.-Ch., Jan Sh.-J. The Friedlander synthesis of quinolines // *Organic Reaction*. -1982. -Vol.28. -P.37.
31. Sliwa W. 1,10-Phenanthroline and its complexes // *Heterocycles*. -1979. - Vol.12. -P.1207.
32. Bajgrowicz J.A., Czuba W. Chemistry of 1,5- and 1,8-diazaanthracenes // *Wiadon. Chem*. -1979. -Vol.33. -P.235.
33. Bajgrowicz J.A., Czuba W. Benzonaphthyridines. 1,9- and 1,10-diazaanthracenes // *Wiadon. Chem*. -1979. -Vol.33. -P.375.
34. Czuba W. Chemistry of 1,6-naphthyridine // *Wiadon. Chem*. -1978. - Vol.32. -P.93.
35. Quang L.G., Baine N.H. A convenient synthesis of substituted quinolines by thermal or photochemical electrocyclic rearrangement of o-vinylimidates under non-acidic conditions // *Tetrahedron Lett*. -1988. -Vol.29. - P.3517.
36. Blatchly R.A., Greeley M.A., Hodge M.J. The skraup reaction of 3,4-dihaloanilines // *Heterocycles*. -1989. -Vol.29. -№12. -P.2345.
37. Михайлов Г.И. Химические реактивы и препараты // *Труды УРЕА*. - вып.25. -М. -1963. -С.66.
38. Pat. USA 2651636 (1955) / Weeler G.K. -Реф. в: *C.A.* -1955. -№49. - P.1824.
39. Madeja H. Uber eine Verbesserte Synthese fur das 1,10-Phenanthrolin // *J. Pract. Chem*. -1962. -Vol.17. -P.104.
40. Pat. USA 2535417 (1951) / Hodel E., Cysin H. -Реф. в: *C.A.* -1951. - №45. -P.4747.
41. Pat. Switzerland 275433 (1953) / Geigy J.R. -Реф. в: *C.A.* -1953. -№47. -P.5456.

42. Pat. Switzerland 283639 (1954) / Geigy J.R. -Реф. в: С.А. -1954. -№48. -Р.7645.
43. Clarke H.T., Davis A.W. // Org. Synth. -Coll. Vol.1. -Р.478.
44. Ардашев Б.И. О механизме синтеза хинолинов. // Успехи химии. - 1954. -Т.XXIII. -с.45.
45. Appl. German 332655 (1985). Verfahren zur Herstellung von Chinolinen / Dookner T., Hegen H., Kohler R.-D., Market J., Ziegler H. Реф. в: РЖХИМ. - 1985. -№19. -19Н187.
46. Leir C.M. An improvement in the Dobner-Miller synthesis of quinaldines // J. org. Chem. -1977. -Vol.42. -S.911.
47. Smalley R.K., Meth-Cohn O. // Heterocyclic chemistry. Chem. Heterocycl. compd. -1977. -32(1). -P.1-512.
48. Hatch G.B., Raltson P.H. // Mater.Perform.-1972.-V.1.-№ 1.-p.39.
49. 2. Raltson P.H.// Symp. Soc. Petrol. Engineers AIME. Denver.-24-25th May.-1973- Proc. V.1.
50. Ashcraft R., Bohnsack G., Holm R. et al. // Mater.Perform.-1988.-V.27- № 2.-P.31.
51. Saha G., Kurmaiah N. // Corrosion.-1986.-V.42.-№ 4.-P.233.
52. Kubicki J., Falevicz P., Kuczkowska S. // Korozja 87, - Mater.2 Kraj. Konf. korozijn., Krakov, 28-30 Stycz., 1987. T.1.
53. Peet N.P., Baugh L.E., Sunder S., Lewis J.E. Synthesis and antiallergic activity of some quinolines and imidazoquinolin // J.Med.Chem.-1985.-Vol.28.-№ 3.-S.298.
54. Заявка 2557570 Франция. Nouveaux derives de la quinolei leur procede de preparation et les compositions pharmaceutiques les renfermant / Regnier G., Guillonneau C., Leragnol J. -Опубл. 05.07.85. - Реф. в: РЖХИМ. -1985.-№12.- 120453 П.
55. Заявка 3308908 ФРГ. Bakterizide Mittel / Petersen U., Grohe K., Kuck K. -H. -Опубл. 13.09.84. -Реф. в: РЖХИМ. -1985. -№12. -120453 П.

56. Заявка 3808136 ФРГ. Arzneimittel, enthaltend Chinolin-2,5-dione, neue Chinolin-2,5-dione und Verfahren zu ihrer Herstellung / Muller E., Nickl J., Hecker A. -Н. -Опубл. 21.09.89. -Реф. в: РЖХИМ. -1990. -№18. -18060 П.
57. Tumova L., Dusek J., Socha J., Hubik J. Tissue culture of *ononis arvensis* L. in vitro-new types of growth regulators // Pharmazie. -1989. -Vol.44. -№11. -P.799.
58. Манске Р., Кулка М. Органические реакции. -М.: Издательство ИЛ. -1956. -т.7.
59. Эльдерфильд Р. Гетероциклические соединения. -М.: Издательство ИЛ. -1955. -т.4.
60. Henning H.-G., Gelbin A. Syntheseverfahren für Heterocyclus des Chinolin- und Chinolinolintyps // Wiss. Z. Humboldt -Univ. Berlin. R. Math. Naturwiss. -1989. -Vol.38. -№3. -P.249.
61. Sakamoto T., Kondo J., Jamanaka H. Synthesis of condensed heteroaromatic compounds using palladium - catalyzed reaction // Heterocycles. -1988. -Vol.27. -P.2225.
62. Cheng Ch.-Ch., Jan Sh.-J. The Friedlander synthesis of quinolines // Organic Reaction. -1982. -Vol.28. -P.37.
63. Sliwa W. 1,10-Phenanthroline and its complexes //Heterocycles. -1979. -Vol.12. -P.1207.
64. Bajgrowicz J.A., Czuba W. Chemistry of 1,5- and 1,8-diazanthracenes // Wiadom. Chem. -1979. -Vol.33. -P.235.
65. Bajgrowicz J.A., Czuba W. Benzonaphthyridines. 1,9- and 1,10-diazanthracenes // Wiadom. Chem. -1979. -Vol.33. -P.375.
66. Czuba W. Chemistry of 1,6-naphthyridine // Wiadom. Chem. -1978. -Vol.32. -P.93.
67. Quang L.G., Baine N.H. A convenient synthesis of substituted quinolines by thermal or photochemical electrocyclic rearrangement of o-vinylimidates under non-acidic conditions // Tetrahedron Lett. -1988. -Vol.29. -P.3517.

68. Blatchly R.A., Greeley M.A., Hodge M.J. The skraup reaction of 3,4-dihaloanilines // Heterocycles. -1989. -Vol.29. -№12. -P.2345.
69. Михайлов Г.И. Химические реактивы и препараты // Труды УРЕА. - вып.25. -М. -1963. -С.66.
70. Pat. USA 2651636 (1955) / Weeler G.K. -Реф. в: С.А. -1955. -№49. - P.1824.
71. Madeja H. Uber eine Verbesserte Synthese fur das 1,10-Phenan-throlin // J. Pract. Chem. -1962. -Vol.17. -P.104.
72. Pat. USA 2535417 (1951) / Hodel E., Cysin H. -Реф. в: С.А. -1951. - №45. -P.4747.
73. Pat. Switzerland 275433 (1953) / Geigy J.R. -Реф. в: С.А. -1953. -№47. -P.5456.
74. Pat. Switzerland 283639 (1954) / Geigy J.R. -Реф. в: С.А. -1954. -№48. -P.7645.
75. Clarke H.T., Davis A.W. // Org. Synth. -Coll. Vol.1. -P.478.
76. Ардашев Б.И. О механизме синтеза хинолинов. // Успехи химии. - 1954. -Т.XXIII. -с.45.
77. Appl. German 332655 (1985). Verfahren zur Herstellung von Chinolinen / Dookner T., Hegen H., Kohler R.-D., Market J., Ziegler H. Реф. в: РЖХИМ. - 1985. -№19. -19Н187.
78. Leir C.M. An improvement in the Dobner-Miller synthesis of quinaldines // J. org. Chem. -1977. -Vol.42. -S.911.
79. Smalley R.K., Meth-Cohn O. // Heterocyclic chemistry. Chem. Heterocycl. compd. -1977. -32(1). -P.1-512.
80. Hatch G.B., Raltson P.H. // Mater.Perform.-1972.-V.1.-№ 1.-p.39.
81. 2. Raltson P.H.// Symp. Soc. Petrol. Engineers AIME. Denver.-24-25th May.-1973- Proc. V.1.
82. Ashcraft R., Bohnsack G., Holm R. et al. // Mater.Perform.-1988.-V.27- № 2.-P.31.
83. Saha G., Kurmaiah N. // Corrosion.-1986.-V.42.-№ 4.-P.233.

84. Kubicki J., Falevicz P., Kuczkowska S. // Korozja 87, - Mater.2 Kraj. Konf. korozyjn., Krakov, 28-30 Stycz., 1987. T.1.

85. Uchida T., Nishiyama T., Kawatura T. // 7th Eur. Symp. Corros. Inhibitors, Ferrara, 17-21 th Sept., 1990. Proc. V.1.

86. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. // Комплексоны и комплексонаты металлов, М.: Химия. 1988. С. 543.

87. Сопрунюк Н.Г., Яницкая Л.В., Врещена Н.Б., Дзяна Г.А. Разработка и применение ингибиторов на основе органосодержащих полимолибдатов // Защита металлов. – 1995. - 31, № 6. - С 653-655.

88. С.Г. Ермоленко, Ю.И. Кузнецов. Ингибирование коррозии стали новыми фосфорсодержащими комплексонатами // Защита металлов. – 1995. - 31, № 4. - С. 341 - 345.

89. Стацюк В.Н., Майрановский С.Г., Кравцов В.И., Рахметов Ж.М. Взаимосвязь адсорбционной способности дипиридилных и фенантролиновых комплексов переходных металлов со степенью заполнения и эффективным зарядом иона комплексообразователя // Физ. - хим. основы действия ингибиторов коррозии металлов: Тез. докл. всес. совещ., 16-19 окт., 1989. Ч. 2 – М. – 1989, - с. 133.

90. Пикельный А.Н., Резникова Г.Г. Закономерности электрохимического поведения коррозии и ингибирования сталей в нейтральных растворах //Матер. міжнар. конф.-вист. «Пробл. корозії та противокороз. захисту. конструкц. матер.» Корозія-94, Львів, 3-7 жовтня, 1994.- Львів, 1994.- С. 204.

91. Улиг Г.Г., Ревы Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: Пер. с англ. /Под ред. Сухотина А.М. - Л.: Химия. - 1989. - 456 с.