

На правах рукописи

КОЛОБОВА ИРИНА ВИТАЛЬЕВНА 

**ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИЕ ОСНОВАНИЯ И ИХ КОМПЛЕКСЫ
С СОЛЯМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ**

Специальность 02.00.13 – «Нефтехимия»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа - 2006

Работа выполнена на кафедре «Материаловедение и защита от коррозии» Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Бугай Дмитрий Ефимович.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, доцент
Мазитова Алия Карамовна;

доктор технических наук, доцент
Цадкин Михаил Авраамович.

Ведущая организация ГУП «Институт нефтехимпереработки» РБ.

Защита состоится «7» декабря 2006 года в 12-00 на заседании по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.289.01 при Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан «7» ноября 2006 года.

Ученый секретарь совета



Сыркин А.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Надежность, долговечность и промышленная безопасность нефтехимического и нефтегазопромыслового оборудования в значительной мере определяются эффективностью ингибиторной защиты металла, контактирующего с различными агрессивными средами. Преимущества этого метода защиты от коррозии обусловлены относительной простотой его осуществления, экономичностью, возможностью одновременной защиты подземных и наземных металлоконструкций, хорошей адаптируемостью к изменяющимся условиям без существенного вмешательства в тот или иной производственный процесс.

Применяемые в настоящее время в нефтехимической и нефтегазовой промышленности ингибиторы представляют собой в основном азотсодержащие соединения с длинными углеводородными радикалами. Большинство из них являются индивидуальными веществами, производство которых достаточно трудоемко и требует значительных материальных затрат. Поскольку получить ингибитор, способный эффективно защищать металл в любых промышленных средах, практически невозможно, задача разработки и внедрения новых ингибиторов, удовлетворяющих конкретным условиям, представляется весьма актуальной.

В диссертации исследуется возможность создания высокоэффективных ингибиторов коррозии углеродистых сталей в агрессивных средах нефтехимических и нефтегазовых производств на основе гетероароматических оснований. Данные вещества могут быть легко получены из доступного нефтехимического сырья (в частности, из диенов, ароматических углеводородов, алкиламинов, алканоламинов и др.). Их ингибиторная способность в сероводородсодержащих и минерализованных средах остается недостаточно изученной, особенно при действии на металл оборудования механических нагрузок различной природы.

Цель работы: исследование ингибиторной способности некоторых гетероароматических оснований и их комплексов с солями переходных металлов, а также разработка высокоэффективных ингибиторов коррозии для защиты нефтехимического и нефтегазового промышленного оборудования.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- определение индексов защитной способности (ИЗС) и защитной эффективности некоторых пиридинов, хинолинов и комплексов на основе триазола с солями переходных металлов при коррозии углеродистой стали в сероводородсодержащих и минерализованных средах;
- разработка составов новых высокоэффективных ингибиторов коррозии на основе пиридинов, хинолинов и комплексов триазола с солями переходных металлов;
- исследование адсорбционной способности разработанных ингибиторов и их влияния на кинетику электродных процессов при коррозии стали в сероводородсодержащих и минерализованных средах;
- изучение механизма ингибиторного действия полученных реагентов в сероводородсодержащих и минерализованных средах;
- проведение опытно-промышленных испытаний разработанных ингибиторов и их внедрение на предприятиях нефтегазовой отрасли.

Научная новизна

Впервые расчетным путем показано, что ИЗС исследованных пиридинов и хинолинов могут служить энергия низших свободных молекулярных орбиталей (НСМО) и молекулярная масса, а комплексов триазола с солями переходных металлов – энергии НСМО и высших заполненных молекулярных орбиталей (ВЗМО), число атомов в молекуле и дипольный момент.

Наилучшую защитную способность ингибитор ИКП-1, разработанный на основе γ, α' -дипиридила, имеет при концентрации 50 мг/л в коррозионной среде. Защитная способность ингибитора СПМ-2М, полученного на основе 1,2,4-триазола, увеличивается с повышением его концентрации в коррозион-

ной среде, не проходя экстремума, что определяет его высокие технологические свойства.

Для ингибитора ИКП-1 характерна физическая адсорбция на поверхности стали, а для ингибитора СПМ-2М – хемосорбция.

В сероводородсодержащих минерализованных средах механизм защитного действия ингибитора СПМ-2М, имеет двойственную природу, выраженную в адсорбционном воздействии на поверхность стали и инверсионном изменении характера реакции катодного выделения водорода. В результате происходит резкое снижение наводороживания и охрупчивания металла.

Практическая ценность

Разработаны ингибиторы коррозии ИКП-1 и СПМ-2М, превосходящие по своей защитной эффективности многие известные и распространенные в нефтехимической и нефтегазовой отрасли реагенты. Их важнейшим преимуществом является способность ингибировать механохимическую коррозию, характерную для объектов нефтехимии и нефтедобычи. Опытная партия ингибитора СПМ-2М внедрена на объектах филиала ОАО «АНК «Башнефть» «Башнефть-Уфа» для предотвращения коррозионного разрушения трубопроводов системы нефтесбора и поддержания пластового давления.

Апробация работы и публикация результатов

Основные результаты работы доложены и обсуждались на научно-технических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (Уфа, 2000, 2003, 2004); научно-практической конференции «Нефтепереработка и нефтехимия - 2002» (Уфа, 2002); XV Международной научно-технической конференции «Реактив-2002» (Уфа, 2002); IV и V Конгрессах нефтегазопромышленников России в секции «Проблемы и методы обеспечения надежности и безопасности объектов трубопроводного транспорта углеводородного сырья» (Уфа, 2003, 2004), 54-ая питсбургская конференция по аналитической химии и прикладной спектроскопии (Питсбург, США, 2004).

По результатам работы опубликовано 10 трудов: 2 статьи, тезисы 7 докладов, 1 патент РФ.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов; содержит 110 страниц машинописного текста, 20 таблиц, 12 иллюстраций, список использованной литературы содержит 98 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель и задачи исследований.

В первой главе приведен аналитический обзор информации о применении ингибиторов для защиты нефтехимического и нефтегазового оборудования от коррозии.

При правильном выборе ингибитора и технологии его применения удастся более чем на 90 % снизить скорость коррозии конструкционных материалов и значительно повысить надежность и долговечность защищаемого оборудования без существенного вмешательства в технологические процессы.

Рассмотрены основные методы разработки новых ингибиторов коррозии. В последнее время особое внимание уделяется исследованию корреляции между строением молекулы органического соединения и защитными свойствами, а также характеру его взаимодействия с металлической подложкой.

Анализ ассортимента ингибиторов коррозии, выпускаемых для нефтегазового комплекса в странах СНГ и за рубежом, свидетельствует о том, что их высокий защитный эффект обеспечивается в основном азотсодержащими (амины, имидазолины, пиридины, бензимидазолы, триазолы и их производные) и кислородсодержащими соединениями (диоксаны, диоксоланы, оксазины, карбоновые кислоты), а также комплексами с солями переходных ме-

таллов (фосфорорганические комплексы, полимолибдаты, молибдованадаты, дипиридилные и фенантролильные комплексы с переходными металлами).

Прослеживается тенденция к усложнению технологий производства ингибиторов и использованию в качестве сырья промышленных отходов.

Во второй главе приведены использованные в работе расчетные и экспериментальные методы исследований.

Квантово-химические ИЗС соединений определяли с помощью специально адаптированного для этой цели метода модифицированного пренебрежения дифференциальным перекрыванием, который позволяет с достаточно высокой точностью воспроизводить основные геометрические, электронные и энергетические характеристики органических молекул.

Защитную эффективность соединений в условиях общей коррозии (ОК) определяли методом поляризационного сопротивления с помощью коррозиметра «Монитор-1М» в ячейках, позволяющих имитировать движение коррозионной среды, а также потенциодинамическим методом. Исследования проводили на углеродистой стали 20.

Для оптимизации компонентного состава ингибирующих композиций применяли метод полного факторного эксперимента (ПФЭ).

Коррозионно-механические испытания проводили при действии на стальные образцы механических нагрузок, характерных для узлов концентрации напряжений нефтехимического и нефтегазового оборудования. При этом эффективность соединений в условиях сероводородного растрескивания (СР) определяли на разрывной машине типа МР-5-8В, а в условиях коррозионной усталости (КУ) - на усталостной машине типа КМУ-2М. Образцы помещали в герметичные ячейки, в которые затем вводили коррозионную среду и ингибиторы. Степени защиты ингибиторов от СР и КУ рассчитывали по результатам сравнительных испытаний образцов сталей в неингибированных и ингибированных коррозионных средах. При проведении коррозионно-

механических испытаний среднестатистическая относительная ошибка измерений не превышала 5 %.

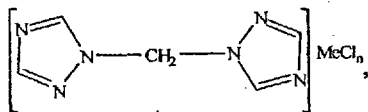
Поскольку эффективность ингибиторов зависит от степени заполнения θ молекулами поверхности металла, величину θ определяли путем измерения емкости двойного электрического слоя C_{dc} на границе «металл - коррозионная среда» с помощью моста переменного тока типа Р-5021. Среднестатистическая относительная ошибка измерений в этом методе не превышала 6 %.

Характер и механизм адсорбции соединений оценивали по зависимости C_{dc} и омического сопротивления (импеданс) рабочего электрода из стали 20 от навязываемого потенциала при анодной и катодной поляризации, а также от частоты переменного тока при потенциале коррозии. Критерием характера адсорбции соединения на металле служило соответствие экспериментальных кривых изотермам М.И. Темкина или А.Н. Фрумкина. Разграничение изотерм проводили по методу Б.Б. Подловченко и Б.П. Дамаскина.

В связи с тем, что в работе изучали защитную эффективность соединений в кислых сероводородсодержащих средах, был применен подход, позволяющий устанавливать механизм действия ингибиторов путем анализа их влияния на кинетику катодного выделения водорода. При практической реализации подхода потенциодинамическим методом получали кинетические параметры коррозии стали E_* (потенциал электрода при протекании катодного тока I_k) и η_* (перенапряжение по водороду) в неингибированной и ингибированной средах при различных pH . Исходя из теории замедленной электрохимической десорбции, за экспериментальные критерии оценки механизма реакции катодного выделения водорода принимали величины производных $\partial E_*/\partial pH$ и $\partial \eta_*/\partial pH$. Значения производных позволяют четко разделять разрядный и рекомбинационный механизмы. Рассчитывая величины критериев, устанавливали влияние соединений на механизм катодного выделения водорода. Среднестатистическая относительная ошибка измерений в этом методе не превышала 3 %.

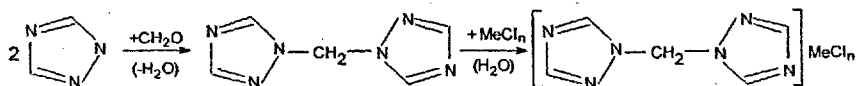
В третьей главе приведены реакции синтеза исследуемых соединений и обсуждаются результаты исследований ингибиторной способности пиридинов, хинолинов и комплексов триазола с солями переходных металлов.

Изучали некоторые индивидуальные пиридины и хинолины, а также комплексы на основе триазола, представляющие собой 50 %-ный водный раствор 1,2,4-бистриазолилметана (БТМ) с солью переходного металла MeCl_n вида



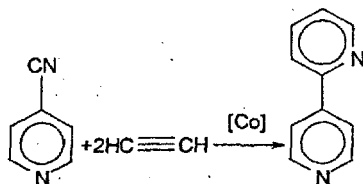
где Me – кобальт, цинк или никель, n – валентность.

В качестве сырья для получения ингибитора СПМ-2М на основе триазола использовали 1,2,4-бистриазолилметан, который синтезировали (совместно с проф. Ф.А. Селимовым) по реакции Маниха. Затем к реакционной массе при температуре 20-25° С добавляли 50 %-ный водный раствор MeCl_n :



В результате реакции получали 50 %-ный водный раствор 1,2,4-бистриазолилметана с солью MeCl_n .

γ, α' -Дипиридил, на основе которого разработан ингибитор ИКП-1, получали реакцией 1 моля цианпиридина с 4 молями ацетиленом. При перемешивании смесь нагревали до температуры 100° С, время реакции 6 часов. При синтезе использовался кобальтовый катализатор



Выход основного продукта – 80-85 %. В качестве побочного продукта образуется 10-15 % бензола.

Защитную способность соединений исследовали:

- в воде промысла № 1 ОАО «АНК «Башнефть» «Башнефть-Уфа» (химический состав, г/л: CaCl_2 - 42,3; NaCl - 66,2; MgCl_2 - 26,3; HCO_3 - 0,372; MgSO_4 - 0,55; остатки нефтепродуктов - 0,039; механические примеси - 0,034, pH 4,9);
- в 5 %-ном водном растворе NaCl , имитирующем оборотные воды нефтехимических производств и нефтепромыслов;
- в оборотной воде ОАО «Уфанефтехим» (далее - УНХ) (состав, г/л: сульфаты - 0,310; хлориды - 0,057; карбонаты - 0,0058; железо общее - 0,020; остатки нефтепродуктов - 0,040; механические примеси - 0,025; pH 7,1);
- в модельной среде NACE по ТМ 01-77 (состав, г/л: NaCl - 50,0; H_2S - 3,4; CH_3COOH - 5,0), имитирующей по составу и свойствам жесткие сероводородсодержащие минерализованные среды.

Испытания проводили методом поляризационного сопротивления с помощью коррозиметра «Монитор-1М» и потенциодинамическим методом на потенциостате П-5827М в электрохимических ячейках с перемешиванием на образцах из стали 20.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в среде «Башнефть-Уфа» наилучшей ингибиторной способностью обладает γ, α' -дипиридил, а в средах NACE и УНХ – комплекс БТМ + ZnCl_2 (таблицы 1, 2).

Применение метода группового учета аргументов (МГУА) для анализа данных таблицы 3 позволило установить, что ИЗС пиридинов и хинолинов –

Таблица 1 - Защитная способность некоторых пиридинов и хинолинов

Соединение	Формула	$C^*_{инг}$, мг/л	Среда «Башнефть-Уфа»
4-Винилпиридин		50	35
		100	52
2,4-Диметилпиридин		50	45
		100	41
2-Амино-5-метилпиридин		50	58
		100	54
Пиридинтиол		50	53
		100	51
γ,α' -Дипиридил		50	69
		100	59
1,2,3,4-Тетрагидроизохинолин		50	46
		100	58
5-Аминохинолин		50	35
		100	29

* $C^*_{инг}$ — концентрация ингибитора

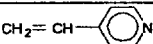
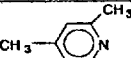
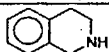
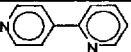
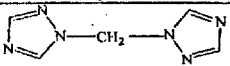
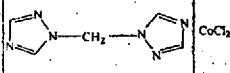
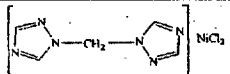
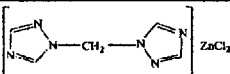
Таблица 2 - Защитная способность комплексов триазола

Соединение	Формула	$C^*_{инг}$, мг/л	Среда	
			НАСЕ	УНХ
БТМ		50	84,1	35,2
		100	80,0	39,1
БТМ+NiCl ₂		50	95,8	64,1
		100	96,6	66,2
БТМ+ZnCl ₂		50	97,9	73,6
		100	98,2	87,9
БТМ+CoCl ₂		50	94,6	24,6
		100	95,9	31,5

* $C^*_{инг}$ — концентрация ингибитора

энергия НСМО и молекулярная масса, а комплексов на основе триазола с солями переходных металлов - энергии ВЗМО и НСМО, число атомов в молекуле и дипольный момент молекулы.

Таблица 3 - Физико- и квантово-химические параметры молекул

Соединение	E _{ВЗМО}	E _{НСМО}	Дипольный момент	N _{ат}	M	N _э
	эВ		Кл · м			
	-8,90	0,64	1,38	15	105,14	40
	-8,19	0,68	3,15	19	144,18	54
	-8,55	0,50	2,36	12	111,17	36
	-8,92	0,97	1,28	17	107,16	42
	-8,91	0,83	0,23	21	133,19	52
	-8,60	0,36	0,001	20	156,19	58
	-8,36	1,39	1,77	16	108,14	42
	-8,28	0,84	2,25	17	150,10	56
	-6,57	-1,77	4,84	20	279,90	79
	-8,92	-1,77	5,71	20	279,70	80
	-10,40	-1,75	5,60	20	286,40	72

В четвертой главе представлены результаты разработки компонентного состава новых ингибиторов коррозии углеродистых сталей, а также исследования их адсорбции и влияния на кинетику электродных процессов в коррозионных средах.

С целью получения высокоэффективных и технологичных ингибиторов коррозии были разработаны пробные композиции на основе пиридина, а также комплексов, содержащих 1,2,4-бистриазолилметан и соль переходного металла с добавками растворителя (для снижения температуры застывания и вязкости) и ПАВ (для увеличения диспергируемости в водных средах). В качестве растворителей применяли бутаноловую фракцию (БФ), глицерин, ацетон, а комплексообразователей – оксиэтилированный эфир алкилфенолов (ОП-10) и CH_3COOH .

Наибольшей защитной эффективностью обладает пробная композиция на основе БТМ с солью ZnCl_2 , включающая растворитель БФ, и пробная композиция на основе γ, α' -дипиридила, где в качестве комплексообразователя использовали ОП-10 (таблица 4). Именно в рамках состава этих компози-

Таблица 4 – Степень защиты пробных композиций в различных средах

Состав композиции	Среда	Концентрация, мг/л	Степень защиты, %
1	2	3	4
(БТМ+ ZnCl_2) + БФ (СПМ-2М)	NACE	50	93,4
		100	95,5
(БТМ+ ZnCl_2) + глицерин	NACE	50	77,5
		100	74,4
(БТМ+ ZnCl_2) + ацетон	NACE	50	66,8
		100	69,2
(БТМ+ ZnCl_2) + глицерин+ОП-10	NACE	50	50,9
		100	64,8
(БТМ+ ZnCl_2) + БФ	УНХ	50	89,3
		100	92,0

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4
γ, α' -Дипиридил + ацетон	NaCl	50	45,0
		100	42,4
γ, α' -Дипиридил + ацетон	«Башнефть-Уфа»	50	70,0
		100	65,0
γ, α' -Дипиридил + CH_3COOH	«Башнефть-Уфа»	50	21,0
		100	35,5
γ, α' -Дипиридил + ОП-10 (ИКП-1)	«Башнефть-Уфа»	50	90,9
		100	84,8

ций методами ПФЭ был осуществлен дальнейший поиск ингибиторов на их основе, отличающихся высокими защитными свойствами. В частности, для определения оптимального компонентного состава ингибиторов на основе γ, α' -дипиридила (композиция 1) и БТМ + ZnCl_2 (композиция 2) был проведен двухфакторный эксперимент (факторы - компоненты, входящие в ингибитор), определены интервалы варьирования факторов.

Далее выполнили необходимое количество опытов, по результатам которых составили матрицу планирования (таблица 5) и рассчитали коэффициенты в уравнениях регрессии.

Таблица 5 - Матрица планирования эксперимента

Опыт	Приведенные значения факторов				Скорость коррозии, мм/год	
	X_0	X_1	X_2	$X_1 X_2$	Композиция 1	Композиция 2
1	1	-1	-1	1	0,148	0,155
2	1	1	-1	-1	0,189	0,046
3	1	-1	1	-1	0,160	0,070
4	1	1	1	1	0,013	0,100

Для композиции 1 уравнение регрессии имеет вид

$$Y = 0,496 - 0,151 \cdot X_1 - 0,074 \cdot X_2 + 0,006 \cdot X_1 \cdot X_2;$$

для композиции 2

$$U = 0,145 - 0,031 \cdot X_1 - 0,0048 \cdot X_2 + 0,0009 \cdot X_1 \cdot X_2,$$

где U — скорость коррозии;

X_1 — концентрация γ, α' -дипиридила и БТМ + $ZnCl_2$ соответственно;

X_2 — концентрация ОП-10 и БФ соответственно.

Проведя минимизацию этих уравнений, получили соотношение компонентов в пробных ингибиторах, при котором они имеют наибольший защитный эффект.

Композиции 1, имеющей состав γ, α' -дипиридил — 96 %, ОП-10 — 4 %, присвоено название ИКП-1 (ингибитор для защиты строительных сталей от коррозии в кислых средах).

Композиции 2, состоящей из 10 % БТМ + $ZnCl_2$ и 50 % БФ, присвоено название СПМ-2М (ингибитор для защиты строительных сталей от коррозионно-механического разрушения, патент № 2230135 РФ).

Анализ зависимости θ от $\lg C$ (рисунок 1) для ингибитора ИКП-1 показал, что она может быть описана уравнением Фрумкина. Следовательно, данный ингибитор подвержен физической адсорбции на поверхности стали за счет сил электростатического взаимодействия между его молекулами и атомами железа. Изотерма адсорбции для СПМ-2М имеет линейный характер и описывается уравнением Темкина. Связь «металл-соединение» имеет хемосорбционную природу, а адсорбция носит мономолекулярный характер, увеличивает энергетический барьер ионизации атомов железа и практически необратима.

Механизм торможения коррозионного процесса изучали, предполагая, что при блокировочном, энергетическом и смешанном эффектах торможения наблюдаются линейные зависимости Z , $\lg \gamma$ и $\lg [\gamma(1-\theta)]$ от θ соответственно (γ — коэффициент защитного действия).

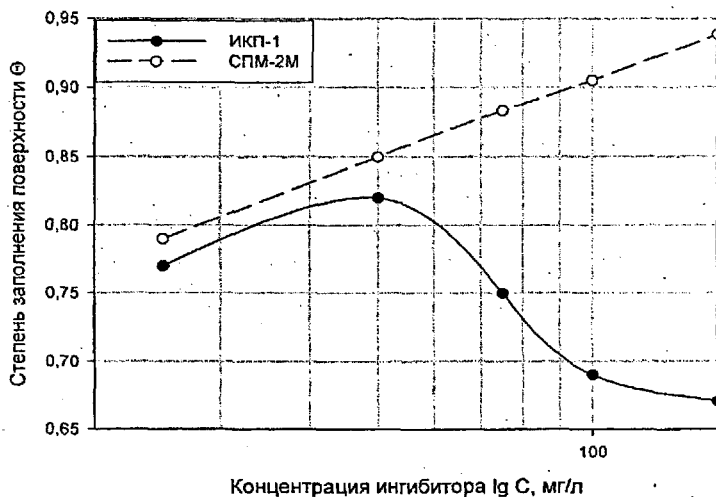


Рисунок 1 - Изотермы адсорбции разработанных ингибиторов коррозии

Анализ зависимостей (таблица 6) показывает, что ингибиторы ИКП-1 и СПМ-2М замедляют коррозию стали за счет реализации ψ_1 -эффекта, то есть характеризуются энергетическим воздействием на поверхность металла.

Таблица 6 - Влияние концентрации ингибиторов в КС на их защитные свойства

Ингибитор	$C_{инг}$, мг/л	Z , %	Θ	γ	$\lg \gamma$
ИКП-1 (среда «Баппнефть-Уфа»)	25	84,6	0,77	6,53	0,81
	50	91,3	0,82	11,5	1,06
	75	83,8	0,75	6,2	0,79
	100	77,4	0,69	4,4	0,64
	150	75,5	0,67	3,7	0,57
СПМ – 2М (среда NACE)	25	90,2	0,80	9,3	0,94
	50	91,2	0,82	9,6	0,98
	75	93,4	0,89	15,7	1,19
	100	95,9	0,91	24,8	1,40
	150	98,4	0,93	35,1	1,55

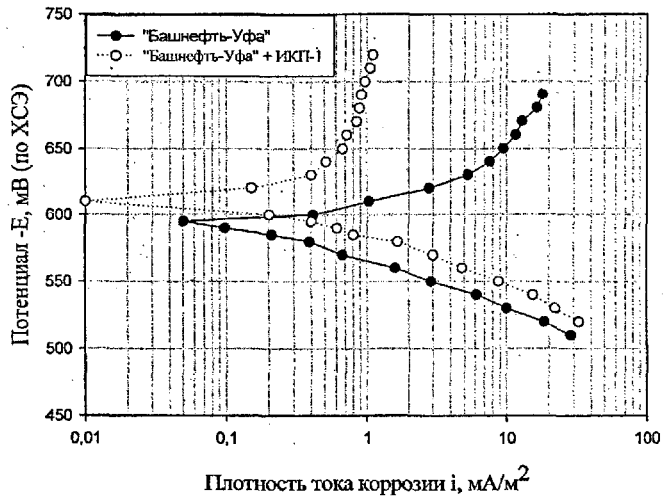
Кроме того, ингибиторная способность композиции СПИМ-2М повышается с увеличением ее концентрации в коррозионной среде, не проходя экстремума. Это важно в условиях практического дозирования ингибитора, когда очень сложно поддерживать его концентрацию на заданном уровне.

Установлено, что в средах «Башнефть-Уфа» и NACE катодный процесс контролируется стадией замедленной рекомбинации ионов водорода (таблица 7). Введение разработанных ингибиторов в коррозионные среды приводит к инверсии лимитирующей стадии с преобладанием замедленного разряда ионов водорода. Это позволяет снизить окислительно-водородную реакцию в глубь металла и подавить его охрупчивание.

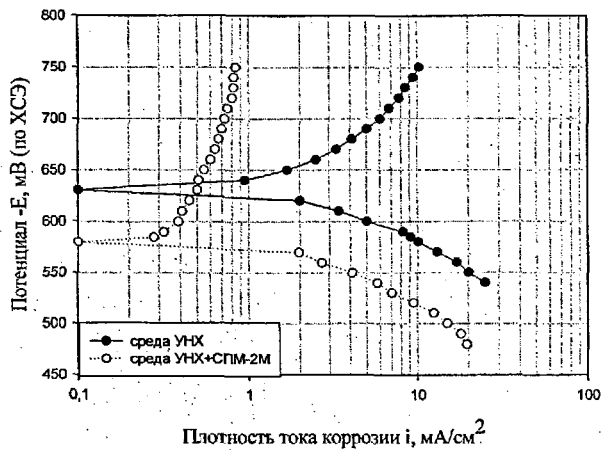
Таблица 7 - Значения критериев катодной реакции в неингибированных средах и после введения ингибиторов

Характеристика среды	$b_k, В$	$-\partial E_k / \partial pH, В$	$-\partial \lg i_k / \partial pH$
Без ингибитора :			
по теории замедленного разряда	0,118	0,118	1,000
по теории замедленной рекомбинации	0,118	0,059	0,500
Среда NACE	0,120	0,080	0,640
Среда NACE + СПИМ-2М (0,1 г/л)	0,121	0,118	0,890
Среда «Башнефть-Уфа»	0,115	0,084	0,505
Среда «Башнефть-Уфа» + ИКП-1 (0,05 г/л)	0,125	0,114	0,980

Типы разработанных ингибиторов по влиянию на катодный и анодный процессы определяли потенциодинамическим методом в средах УНХ и «Башнефть-Уфа». Ход кривых (рисунок 2) свидетельствует о том, что



а)



б)

а) в КС «Башнефть-Уфа»: 1- КС; 2- КС с ингибитором ИКП-1;

б) в КС УНХ: 1- КС; 2 – КС с ингибитором СПМ-2М

Рисунок 2 - Поляризационные кривые для стали 20

реагенты ИКП-1 и СПМ-2М повышают поляризационное сопротивление катодной реакции, то есть являются ингибиторами катодного действия.

На основании проведенных исследований можно сделать заключение о механизме защитного действия разработанных ингибиторов коррозии.

Механизм защитного действия ИКП-1 обусловлен физической адсорбцией его молекул на поверхности стали, происходящей в результате электростатического взаимодействия молекул с атомами железа, но не исключается и специфическая адсорбция за счет неподеленной электронной пары азота. Для данного ингибитора характерно также преимущественное торможение стадии разряда катодного выделения водорода.

Механизм защитного действия ингибитора СПМ-2М основывается на том, что, с одной стороны, он приводит к образованию на поверхности стали сплошных эластичных адсорбционных пленок, хорошо выдерживающих воздействие на металл упруго-пластических деформаций, с другой - вызывает инверсию лимитирующей стадии катодного выделения водорода, препятствуя тем самым охрупчиванию стали. При этом на металле образуются мономолекулярные хемосорбционные пленки, увеличивается энергетический барьер ионизации атомов железа, а сама хемосорбция молекул носит необратимый характер.

Ингибиторы ИКП-1 и СПМ-2М замедляют коррозионный процесс за счет реализации ψ_1 -эффекта, то есть характеризуются энергетическим воздействием на поверхность металла.

Особенностью механизма защиты СПМ-2М является усиление эффективности ингибиторов за счет образования ионной связи между катионами железа и комплексными ионами, появляющимися в КС вследствие диссоциации комплексов-основ.

В пятой главе изложены результаты сравнительных лабораторных испытаний разработанных ингибиторов в различных коррозионных средах.

СПМ-2М превосходит по своей эффективности известные отечествен-

ные ингибиторы в условиях сероводородного растрескивания и коррозионной усталости в жестких условиях эксплуатации (таблица 8).

Таблица 8 – Степень защиты ингибиторов в среде NACE

Ингибитор	Степень защиты (%) от				
	сероводородного растрескивания				коррозионной усталости
	$C_{\text{инг}}$ мг/л				
	50	100	150	200	100
И-1-Е (смесь солей азотсодержащих высших орг. оснований)	55,3	67,3	71,8	78,2	13,2
ИФХАНГАЗ (диоктиламинопропионитрил)	77,6	83,7	85,2	87,7	26,5
Травис ТХ-1103 (смесь аминов и имидазолинов)	68,9	71,2	79,5	84,3	25,6
Реакор-7И (СЖК+нефрас)	75,1	82,6	88,0	92,6	30,1
СПМ-2М (триазол+ $ZnCl_2$)	81,8	90,6	91,2	93,5	31,4

Ингибиторы ИКП-1 и СПМ-2М превосходят по защитной эффективности известные отечественные ингибиторы (таблица 9).

Таблица 9 - Сравнительные данные о степени защиты разработанных и известных ингибиторов в различных средах

Ингибитор	Концентрация, мг/л	Степень защиты, %
«Башнефть-Уфа»		
Нефтехим-3 (имидазолины+амины)	50	67,8
	100	70,1
Азимут-14 (алкилимидазолины)	50	78,2
	100	84,6
СНПХ-1004 (аминофосфаты)	50	82,4
	100	80,9
ИКП-1 (γ, α' -дипиридил)	50	91,3
	100	77,4
УНХ		
ИКБ-4АФ (аминофосфаты)	50	85,1
	100	90,5
Азимут-14 (алкилимидазолины)	50	79,4
	100	83,3
ИКП-1 (пиридин)	50	93,5
	100	87,1
СПМ-2М (триазол+ $ZnCl_2$)	50	90,0
	100	96,2

ВЫВОДЫ

1 Установлено, что на основе некоторых индивидуальных соединений, а именно – пиридинов и производных 1,2,4-триазола, молекулы которых имеют значительное число атомов, высокие дипольный момент, энергии ВЗМО и НСМО, могут быть получены высокоэффективные ингибиторы коррозии (в том числе коррозионно-механического разрушения) углеродистых сталей в кислых и сероводородсодержащих минерализованных средах.

2 Показано, что комплексы триазола с солями переходных металлов обладают повышенной ингибиторной способностью вследствие образования ионной связи между катионами железа и комплексными ионами, содержащими соль цинка.

3 Методом ПФЭ разработаны составы двух новых ингибиторов коррозии на основе пиридина (γ,α' -дипиридил – 96 %, ОП-10 – 4 %) и комплекса триазола с солью переходного металла ($\text{BTM} + \text{ZnCl}_2$ – 10 %, БФ – 50 %).

4 Установлено, что в кислых средах механизм защитного действия ингибитора ИКП-1 объясняется физической адсорбцией молекул на поверхности стали, а также контролем стадии катодного разряда ионов водорода.

Механизм защитного действия ингибитора СПМ-2М в сероводородсодержащих минерализованных средах обусловлен хемосорбцией его молекул на стали, образованием ионной связи между катионами железа и комплексными ионами, содержащими цинк, а также инверсионным воздействием ингибитора на контролируемую стадию реакции катодного выделения водорода.

5 Показано, что ингибитор ИКП-1 может быть использован для защиты стали 20 от коррозии в оборотной воде «Башнефть-Уфа» при оптимальной концентрации 50 мг/л. Ингибитор СПМ-2М эффективен (степень защиты более 97 %) в сероводородсодержащих минерализованных средах.

Содержание работы опубликовано в 10 научных трудах, из которых № 1, 2 включены в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, выпускаемых в Российской Федерации, в соответствии с требованиями ВАК Минобразования и науки РФ:

1 Колобова И.В., Лаптев А.Б., Бугай Д.Е. и др. Критерии выбора индивидуальных соединений класса триазинов с высокой ингибиторной способностью// Башкирский химический журнал. - 2004. – Т. 11, № 2. – С. 58-61.

2 Пат. 2230135 Российская Федерация, МПК⁷. Ингибитор для защиты строительных сталей от коррозионно-механического разрушения в сероводородсодержащих минерализованных средах / Колобова И.В., Бугай Д.Е., Абдуллин И.Г., Лаптев А.Б., Эйдемиллер Ю.Н., Селимов Ф.А. - № 2003110965; заявл. 16.04.2003; опубл. 10.06.2004, Бюл. № 16. – 2 с.

3 Цаплина (Колобова) И.В., Лаптев А.Б., Бугай Д.Е. и др. Циклические ацетали и родственные гетероорганические соединения как ингибиторы механохимической коррозии металла// Новые направления в химии циклических ацеталей. Обзорные статьи. – Уфа: ГИНТЛ «Реактив», изд-во «Nova Science Publishers, Inc», 2002. – С. 158-176.

4 Цаплина (Колобова) И.В., Лаптев А.Б., Бугай Д.Е. Молекулярная модель системы «металл-ингибированный электролит» как основа создания целевых реагентов для защиты трубопроводов от коррозии// Нефтепереработка и нефтехимия-2002: материалы науч.-практ. конф. – Уфа: Изд-во ИУНХ, 2002. – С. 299-300.

5 Цаплина (Колобова) И.В., Бугай Д.Е., Рахманкулов Д.Л. Использование параметров молекул при оценке ингибирующей способности органических соединений// Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: материалы XV Междунар. науч.-практ. конф. «Реактив-2002». – Уфа: ГИНТЛ «Реактив», 2002. – С. 111-112.

6 Колобова И.В. Некоторые фундаментальные аспекты создания ингибиторов коррозии металла трубопроводных систем// материалы IV Конгресса нефтегазопромышленников России. Секция «Проблемы и методы обеспечения надежности и безопасности объектов трубопроводного транспорта углеводородного сырья». – Уфа: Транстэк, 2003. – С. 81.

7 Колобова И.В. Расчет параметров влияния при оценке ингибирующей эффективности органических соединений// материалы 54-й науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых: сб. тез. докл. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2003. - Ч. 1. – С. 313-314.

8 Kolobova I., Boughai D., Zlotsky S., Rakhmankulov D. The creation of effective inhibitors for protection of pipeline steel//The 54th Pittsburgh Conference on analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Pittsburgh, USA, 2004, 1480-3P.

9 Колобова И.В., Лаптев А.Б., Бугай Д.Е. Разработка ингибиторов коррозии трубной стали на основе анализа молекулярного строения ингредиентов// Проблемы и методы обеспечения надежности и безопасности объектов трубопроводного транспорта углеводородного сырья: тез. докл. – Уфа: ТРАНСТЭК, 2004. – С. 84-85.

10 Егорушкова Л.В., Колобова И.В., Лаптев А.Б. и др. Исследование ингибиторной способности некоторых пиридинов и изохинолинов// материалы 55-й науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых: сб. тез. докл. - Уфа: Изд-во УГНТУ, 2004. – С. 211.

Подписано к печати 3.11.06 г. Отпечатано в БашНИИСтрое.
Заказ 218. Тираж 100 шт.

