

Дискуссионная статья

УДК 620.197.3

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-449-454>

CC BY 4.0

Получение ингибиторов коррозии, содержащих синергетические нанодобавки

Алия Карамовна Мазитова , Евгения Андреевна Буйлова* 

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: evg-builova@yandex.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. Строительные материалы, изделия, и конструкции, и, в первую очередь, их поверхности, в течение длительной эксплуатации разрушаются, в основном, в результате двух видов воздействия: коррозионного, связанного с влиянием на материал внешней, агрессивной среды, и эрозионного, вызываемого механическим воздействием. Эффективным и широко применяемым средством защиты от коррозии является использование ингибиторов. Поиск эффективных методов противокоррозионной защиты металлов и сплавов обусловлен большим ущербом, наносимым коррозией не только в технологическом или экономическом плане. Не менее опасно ухудшение экологической ситуации, вызванной попаданием в окружающую среду продуктов коррозии либо токсичных реагентов. Ведущее место среди ингибиторов коррозии занимают гетероциклические соединения, а именно азотсодержащие соединения, в частности, производные имидазолинов. **Методы и материалы.** Нами был синтезирован 2-амилиденгидразиоимидазолин-4-аминогуанидина, на основе которого получили антикоррозионные композиции с добавлением нанодобавок – производных несимметричных триазинов. **Результаты.** Синтезированные антикоррозионные композиции были испытаны электрохимическим и гравиметрическим методами в условиях кислой и модельной сред. **Заключение.** Полученные соединения обладают защитной способностью, и результаты свидетельствуют о перспективности использования композиций с нанодобавками – производных 1,2,4-аминотриазинов в качестве ингибиторов коррозии.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ингибиторы коррозии, композиция на основе азотсодержащих ингибиторов коррозии, имидазолин, антикоррозионная активность.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Мазитова А.К., Буйлова Е.А. Получение ингибиторов коррозии, содержащих синергетические нанодобавки // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 6. С. 449–454. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-449-454>. – EDN: RASRBY.

ВВЕДЕНИЕ

Защита металлов от коррозии является актуальной проблемой. Ежегодно четверть произведенного в мире металла теряется в результате протекания коррозионных процессов [1–3].

Коррозия металлов представляет собой самопроизвольное его разрушение вследствие химического или электрохимического взаимодействия с окружающей средой, такому воздействию подвергаются все металлические изделия [4,5].

Коррозионным разрушениям подвергается большинство изделий, конструкций и материалов, применяемых во всех отраслях народного хозяйства. Особенно интенсивно подвергаются коррозии оборудование нефтегазодобывающих скважин

и нефтеперерабатывающих заводов, морские суда и плавучие доки, топливные баки, системы охлаждения и глушители двигателей внутреннего сгорания, оборудование паровых котлов, ракетная техника. К числу наиболее опасных последствий, вызываемых коррозией, относится ухудшение металлоконструкциями важных эксплуатационных свойств: механической прочности, пластичности, твердости и др. Определение основных закономерностей коррозионного процесса дает возможность существенно снизить скорость коррозии и удлинить срок службы металлических конструкций и изделий. Строительные материалы эксплуатируются в разных средах: в атмосферных условиях, в среде микроорганизмов почвы и воды, под воздействием ионизирующих излучений, при высоких температурах, в органических

© Мазитова А.К., Буйлова Е.А., 2022

электропроводящих и неэлектропроводящих средах и т.д. Поскольку в строительстве используются материалы разной химической природы и структуры, то коррозия их протекает по разным механизмам. Железобетон и металлические конструкции, бетон – наиболее распространенные строительные материалы, и поэтому проблема повышения долговечности различных строительных конструкций, зданий и сооружений приобретает особое значение [6].

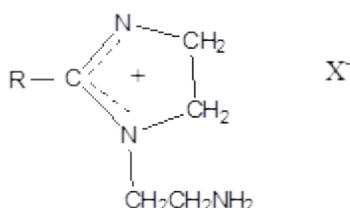
Одним из наиболее эффективных методов борьбы с коррозией является использование ингибиторов, так как их применение не требует принципиального изменения технологических схем производства, что решает многие экономические вопросы [7].

На сегодняшний день ведется разработка таких ингибиторов коррозии, которые обладают универсальностью, доступностью и экологической безопасностью для окружающей среды [8].

Наибольший интерес в качестве ингибиторов коррозии представляют азотсодержащие органические вещества, в частности четвертичные аммониевые соли, производные имидазолинов, а также смеси на их основе [9, 10].

Различные имидазолины, применяемые в качестве ингибиторов коррозии, описаны в литературе [11, 12], существуют три основные группы имидазолинов.

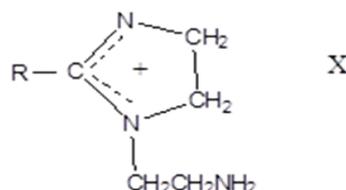
Гидроксиэтилимидазолины



Этот тип катионных имидазолинов растворим как в неполярных растворителях, так и в воде, применяется в ряде отраслей промышленности как вещество,

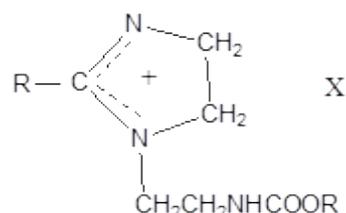
меняющее реологические свойства жидкостей, улучшающее адгезионные свойства смазок для защиты узлов и механизмов с повышенной нагрузкой или большой продолжительностью эксплуатации.

Аминоэтилимидазолины



Используются как ингибиторы коррозии, эмульгаторы в нефтяной отрасли, флокулянты, детергенты, стабильные в кислой среде.

Амидоэтилимидазолины



Находят применение как кондиционеры в средствах для стирки, стабильные в кислой среде детергенты, флокулянты и др.

Целью нашего исследования является получение ингибиторов коррозии на основе имидазолина и оценка их ингибирующей активности, а также содержащих синергические добавки.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Сущность исследования состоит в получении ингибитора коррозии, содержащего в качестве активной основы 2-амилиденгидразиоимидазолин-4, полученный на основе аминоканидина (см. схему 1).

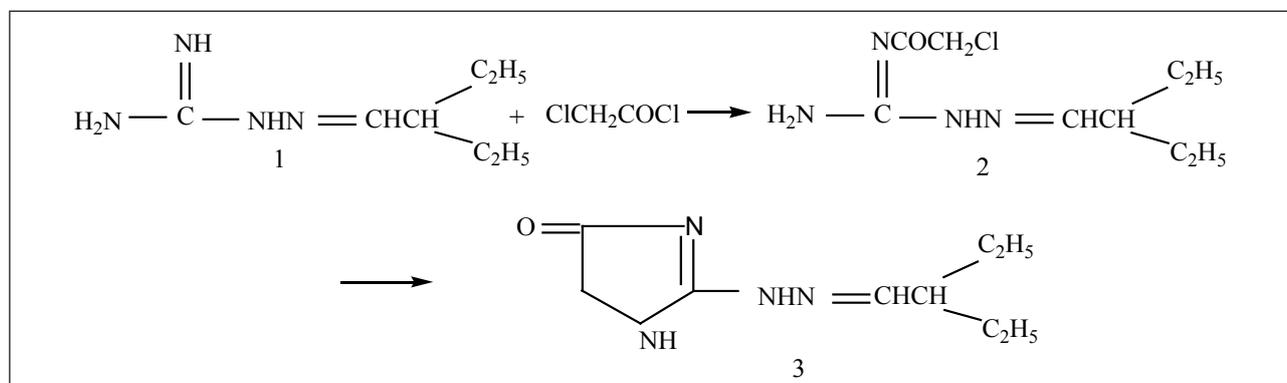


Схема 1

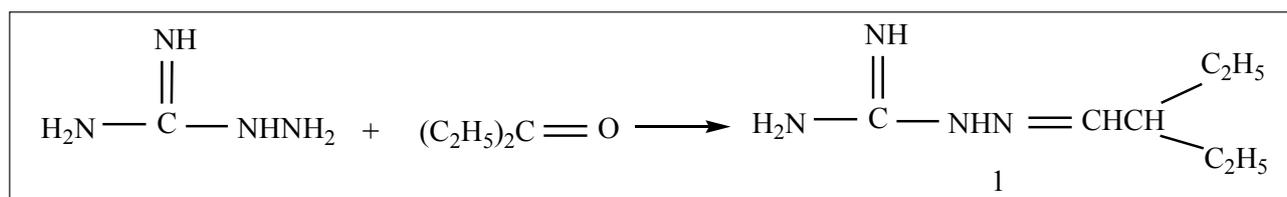


Схема 2

Получение гуанилгидразонадиэтилкетона (1). Гуанилгидразон кетона синтезировали по известной методике [13], реакция протекала по схеме 2.

Получили гуанилгидразон диэтилкетона, выход 85%, температура плавления 136...138°C.

Получение 1-амил-4-хлорацетилгидразон (2). В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром загружали при помешивании 5,4 г (0,035 моль) гуанилгидразондиэтилкетона, 4,5 г (0,04 моль) хлорацетилхлорида, 3,3 г (0,04 моль) ацетата натрия и 5 мл ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь нагревали до 40...50°C. После снижения температуры реакционную смесь обрабатывали диизопропиловым эфиром и отфильтровали выпавший осадок, который перекристаллизовывали из этанола.

Получили 4-хлорацетилгуанилгидразон диэтилкетона, выход 87%, температура плавления 147...148°C.

Получение 2-алкилиденгидразиномимдазолинона-4 (3). В двугорлую колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, загружали 0,05 моль 1-амил-4-хлорацетилгуанилгидразона и 10 мл пиридина. Реакционную смесь кипятили 1 час. После охлаждения образующийся осадок отфильтровывали, промыли водой и ацетоном, перекристаллизовывали из ледяной уксусной кислоты.

Физико-химические характеристики 2-амилиденгидразиномимдазолинона-4:

Выход: 95%.

Т. пл. °C: 155...157.

ИК-спектр, см⁻¹: 1265, 1485, 1375, 1630, 1715.

Масс-спектр, m/z: 182, 110, 73.

Полученный продукт был испытан в качестве ингибитора коррозии на образцах стали марки Ст20

в условиях модельной и кислой сред. Испытания проводили по программе, приведенной в ГОСТ 9.905-82 [14], двумя методами.

При электрохимическом методе испытания по определению плотности коррозионного тока, соответствующего скорости коррозии, проводили на потенциостате типа ПИ-50.1.1 в электрохимической ячейке с исследуемым электродом, изготовленным из стали марки Ст20, и хлорсеребряным электродом сравнения, снабженным платиновым вспомогательным электродом при концентрации соединений 100 мг/л в модельной и кислой (pH = 3) среде. Плотность коррозионного тока определяли экстраполяцией участка Тафеля до значения потенциала коррозии на поляризационной кривой. Защитный эффект соединений оценивали сравнением плотностей, снятых в неингибированной и ингибированной средах.

При гравиметрическом методе испытания проводили в аппарате с перемешивающим устройством со скоростью течения испытуемой среды 1,0 м/с на образцах, изготовленных из стали марки Ст20.

Результаты опытов представлены в табл. 1.

На основе азотсодержащего ингибитора коррозии получили композиции с добавлением растворителя (кубовые остатки бутиловых спиртов) и нанодобавки – производные несимметричных триазинов.

Из литературных данных известно, что аминоксодержащие производные симметричного триазина испытаны в качестве ингибирующей добавки [15]. Однако производные описанных триазинов не разлагаются в окружающей среде и аккумулируются в почве, что создает дополнительные экологические проблемы. Разработанные нами производные несимметричных триазинов экологически безопасны, так как легко гидролизуются в естественной среде.

Таблица 1

Защитные свойства 2-амилиденгидразиномимдазолинона-4 в модельной среде по отношению к Ст20

№	Защитный эффект, %			
	Электрохимический метод		Гравиметрический метод	
	Модельная среда	Кислая среда	Модельная среда	Реальная пластовая вода
1	88,1	90,0	90,1	92,1

В качестве нанодобавок мы предлагаем 3-амино-и 4-амино-1,2,4-триазинон-5 (4, 5, соответственно), которые были получены по методике [16–18].

Полученные композиционные смеси были испытаны в качестве ингибиторов кислотной коррозии гравиметрическим и электрохимическим методами. Испытания проводили на пластинках из стали Ст20.

При электрохимическом методе образцы испытания из стали марки Ст20 делали в форме пластинок и в качестве модельной среды использовали 3%-ный раствор хлорида натрия. Поляризационные кривые стального электрода при различных концентрациях и температурах снимали на потенциостате ПИ-50.1.1.

Исследования проводили без добавления нанодобавок – производных несимметричных триазинов и с их участием.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При гравиметрическом методе образцы готовили к испытанию по ГОСТ 9.506-87 [19]. В исследуемые среды добавляли необходимое количество ингибитора. Образцы помещали в аппарат с испытываемой средой и выдерживали в течение 6 часов. Испытания проводили в среде соляной кислоты, концентрация которой 20%. По истечении времени образцы подвергали визуальному осмотру: наличие и цвет продуктов коррозии, характер продуктов коррозии.

Скорость коррозии вычисляли по формуле:

$$V_k = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \tau},$$

где V_k – скорость коррозии, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$;

m_1 – масса образца до испытания, г;

m_2 – масса образца после испытания, г;

S – площадь поверхности образца;

τ – время испытания, ч.

Степень защиты от коррозии определяли по формуле:

$$Z = \frac{V_{k0} - V_{k1}}{V_{k0}},$$

где Z – степень защиты, %

V_{k0} – скорость коррозии образцов в неингибированной среде, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$;

V_{k1} – скорость коррозии образцов в ингибированной среде, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Результаты коррозионных испытаний с добавлением нанодобавок производных несимметричных триазинов приведены в табл. 2.

Скорость коррозии в испытываемой среде с увеличением концентрации ингибитора уменьшается, однако дальнейшее увеличение концентрации ингибирующей добавки не приводит к значительному снижению скорости коррозионного процесса.

При проведении электрохимических испытаний установили, что независимо от типа обработки поверхности образцов наблюдается смещение потенци-

Таблица 2

Результаты эффективности действия ингибирующей композиции

№	Состав ингибирующей композиции	Дозировка ингибитора, мг/л	Скорость коррозии, $V_k, \text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$	Защитный эффект, %
1	соединение 3: соединение 4 (1 : 0,25)	10	0,65	71
		25	0,11	80
		50	0,030	89
		100	0,11	80
2	соединение 3: соединение 4 (1 : 0,5)	10	0,54	81
		25	0,13	90
		50	0,006	94
		100	0,006	94
3	соединение 3: соединение 5 (1 : 0,25)	10	0,29	83
		25	0,12	91
		50	0,007	96
		100	0,006	96
4	соединение 3: соединение 5 (1 : 0,5)	10	0,5	90
		25	0,12	93
		50	0,008	97
		100	0,008	97

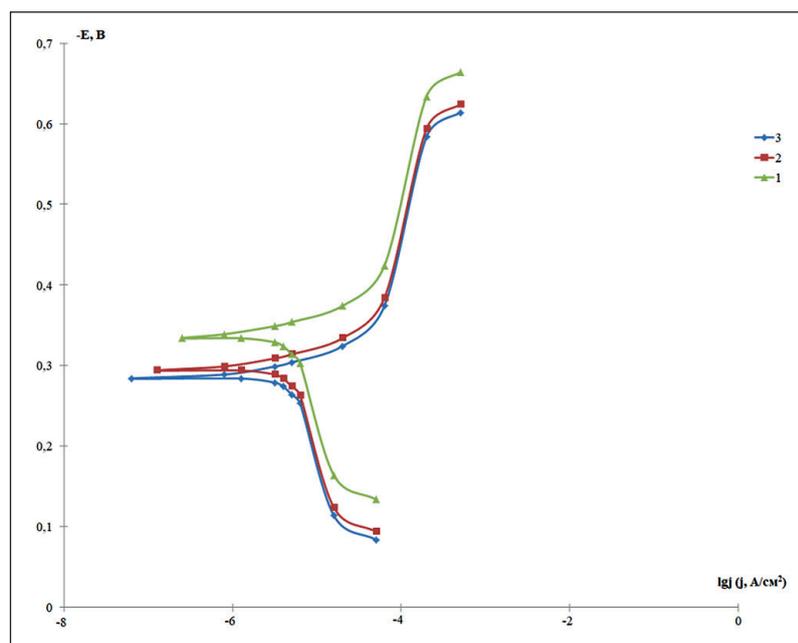


Рис. Поляризационные кривые для электродов из Ст20 в фоновом растворе – 3 %-ный NaCl(1) с добавлением 3-аминотриазина-5 (2) и 4-амино-1,2,3-триазина-5 (3)

алов в область отрицательных значений при увеличении времени эксперимента. Было установлено, после добавления нанодобавок в состав ингибирующей композиции для всех образцов наблюдается смещение поляризационных диаграмм в область более положительных потенциалов (рис.).

Из полученных данных видно, что введение нанодобавок на основе несимметричных триазинов значительно снижает скорость катодной реакции коррозионного процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о снижении коррозионного процесса исследуемых образцов путем введения в состав ингибитора коррозии нанодобавки на основе производных несимметричных аминотриазин. Следовательно для защиты стали Ст 20 от коррозии в условиях кислой или нейтральной средах могут быть рекомендованы полученные ингибирующие композиции.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. 5. 7 – 17.
2. Левашова В.И., Антипова В.А. Разработка ингибиторов сероводородной коррозии нефтедобывающего оборудования // *Нефтехимия*. 2003. 43. 1. 60 – 64.
3. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь // *Наука и жизнь*. 2012. 11. 17 – 21.
4. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Альянс, 2006. 472 с.
5. Козлова Л.С., Сибилева С.В., Чесноков Д.В., Кутырев А.Е. Ингибиторы коррозии (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. 2. 67 – 75.
6. Вернигова В.Н., Королев Е.В., Еремин А.И., Соколова Ю.А. Коррозия строительных материалов: Монография. М.: Изд-во «Палеотип», 2007. 176 с.
7. Рахманкулов И.Л. Ингибиторы коррозии. Основы теории и практики применения. Уфа: Гос. изд-во науч. техн. лит-ры «Реактив», 1997. Т.1. 296 с.
8. Хафизов И.Ф., Хафизов Ф.Ш., Килинбаева А.С., Халикова О.Д. Оценка ингибирующей способности ингибитора на основе имидазолина // *Химия и технология переработки нефти и газа*. 2015. 1. С. 74 – 78.
9. Нарзуллаев А.Х., Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. // *Химическая технология*. 2019. 11. 68. С. 5 – 8.
10. Кузнецов Ю.И. Органические ингибиторы атмосферной коррозии. // *Вестник Тамбов. Ун-та*. 2013. 18. 5. С. 2126 – 2131.

11. Юсевич А.И., Цалко В.В., Осипенок Е.М., Куземкин Д.В. Синтез и свойства 2-алкил-1-(2-аминоэтил)-2-имидазолинов // Труды БГТУ. Серия 2. Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. 2. С. 144 – 152.
12. Хайдарова Г.Р. Ингибиторы коррозии для нефтепромыслового оборудования // Современные проблемы науки и образования. 2014. 6. С. 286 – 287.
13. Общий практикум по органической химии / пер. с нем. Под общей редакцией А.Н. Коста. М.: Мир, 1965. 678 с.
14. ГОСТ 9.905-2007. Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования.
15. Румянцева Н.П., Белова В.С., Балмасов А.В. Исследование влияния азотсодержащего ингибитора на коррозионную стойкость конструкционных сталей // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. 63 (11). С. 65 – 70.
16. Мазитова А.К., Буйлова Е.А., Аминова Г.К. Синтез соединений ряда 1,2,4-триазинов // Баш.химический журнал. 2006. 13 (2). С. 5 – 9.
17. Галиева Д.Р., Мазитова А.К., Буйлова Е.А. Получение аминопроизводных 1,2,4-триазинов // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Материалы XXI Международной научно-техн. конференции «Реактив-2008». Уфа: ГИИТЛ «Реактив», 2008. С. 76 – 78.
18. Файзулина С.Р., Калистратова Т.А., Буйлова Е.А., Мазитова А.К., Галиева Д.Р. Синтез N-ацилированных производных несимметричных аминотриазинов // Баш.химический журнал. 2012. 19 (3). С. 92 – 94.
19. ГОСТ 9.506-87. Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мазитова Алия Карамовна – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Прикладные и естественно-научные дисциплины», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, elenaasf@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2304-1692>

Буйлова Евгения Андреевна – кандидат химических наук, доцент кафедры «Прикладные и естественнонаучные дисциплины», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Республика Башкортостан, Россия, evg-builova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8799-6434>

ВКЛАД АВТОРОВ

Мазитова А.К. – научное руководство; итоговые выводы.

Буйлова Е.А. – концепция исследования; написание исходного текста; проведение экспериментальной части.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 13.10.2022; одобрена после рецензирования 03.11.2022; принята к публикации 07.11.2022.