ДОСЛІДЖЕННЯ ПОТЕНЦІЙНИХ ПРОТИКОРОЗІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НОВИХ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

Т. І. Калин, Л. Я. Побережний

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Україна

Abstract. The use of inhibitors remains one of the most effective and economically sound methods of corrosion protection. Since universal inhibitors do not exist, effective inhibitors or compositions should be developed for each individual case. The inhibitory properties of N-phenyl-decahydroacridindiones-1,8 in groundwater were investigated in this research the by electrochemical and gravimetric methods.

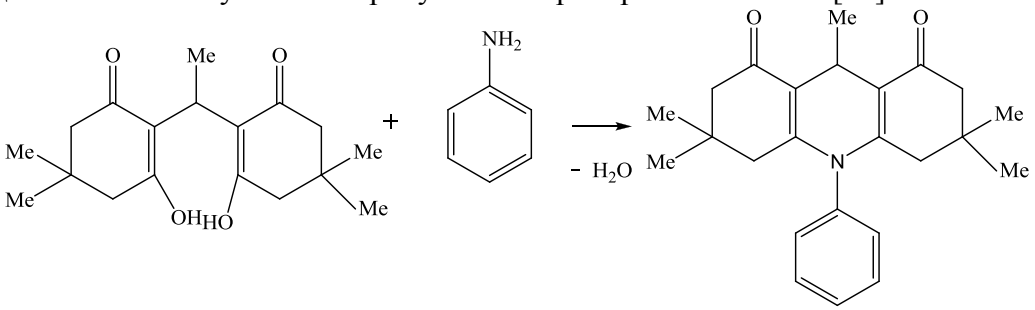
Актуальність теми. Одним із факторів, що спричиняє руйнування нафтогазового устаткування в процесі експлуатації, є корозійна активність середовища. Одним із ефективних способів захисту від корозії є використання інгібіторів корозії. Серед органічних сполук, які використовують в нафтовидобуванні і транспортуванні як інгібітори корозії, великого поширення набули сполуки, які містять атоми Нітрогену, Оксигену, Сульфуру. Серед нітрогеновмісних сполук найширше використовують первинні, вторинні, третинні аліфатичні і циклічні амонійні сполуки для захисту металів від корозії, в основному, в кислих середовищах [1-3]. Ефективність інгібуючого впливу органічних сполук визначається їх адсорбційною здатністю на поверхні металу.

Високий ступінь захисту від корозії сталей в кислому середовищі забезпечують похідні піридину [4], хіназоліну [5], акридину [6]. Досліджено інгібіторні властивості хінолінієвих солей у високомінералізованих середовищах в присутності карбонатної кислоти або сірководню [7,8]. Для захисту магістральних нафтопроводів в електролітах, що містять сірководень, запропоновано використання похідних піридину і їх композицій з поліамінами [9].

Незважаючи на велику кількість інгібіторів корозії, продовжується пошук нових інгібіторів та створення композицій, які будуть ефективними для конкретних умов.

Метою роботи є синтез N-феніл-декагідроакридиндіону-1,8 з аніліну, димедону та етаналю і дослідження його ефективностіть як інгібітора у модельному середовищі.

Обговорення результатів. Інгібітор одержали в результаті конденсації аніліну та ацетальдимедону (отриманого взаємодією етаналю та димедону) в мольному співвідношенні 1:1 в бутанолі в присутності перхлоратної кислоти [10] за схемою:



Синтезований 1,8-діоксодекагідроакридин – це кристалічна речовина кремового кольору, нерозчинна у воді, розчинна в спиртах. Для подальших досліджень використовувався етанольний розчин інгібітору.

Дослідження проводились на імітаті грунтової води наступного складу: KCl – 0,149 г/л, $NaHCO_3$ – 0,504 г/л, $CaCl_2$ – 0,12 г/л, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – 0,106 г/л.

Як видно з одержаних результатів, гальмівний ефект корозії виявився незначним. Ймовірно, в мінералізованому середовищі інгібування відбувається внаслідок адсорбції молекул на поверхні металу. В багатьох сполуках, що проявляють інгібіторні властивості, можна виділити адсорбційну частину молекули. На рис.1 показана модель просторової структури синтезованого N-феніл-декагідроакридиндіону-1,8.

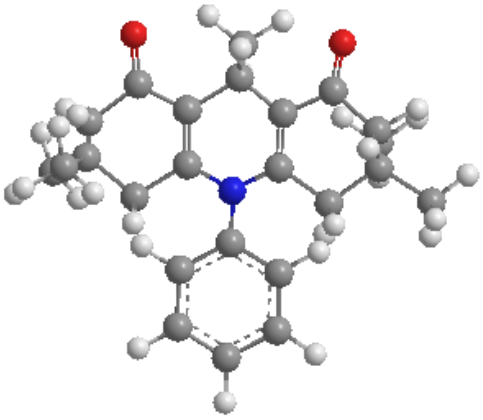
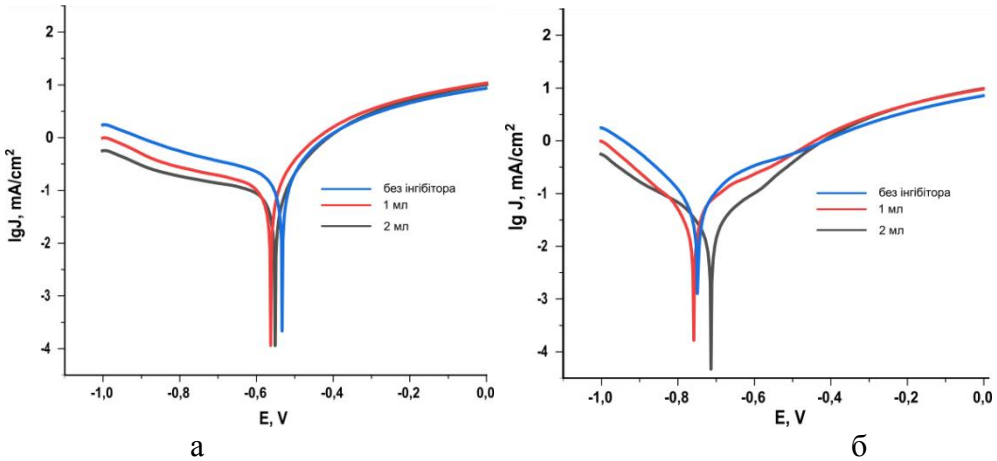


Рис.1 Оптимізована структура 3,3,6,6,9-пентаметил-10-(N-феніл)-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-декагідроакридин-1,8-діону.

Дигідропіридиновий фрагмент забезпечує взаємодію молекули інгібітора з поверхнею металу. Синтезована сполука містить дві карбонільні групи і має характерний ланцюг супряження, в якому неподілена електронна пара Нітрогену делокалізована вздовж всієї системи. Злиття такої системи π- зв'язків посилює адсорбцію сполуки на поверхні металу.

Дослідження механізму дії інгібітора, оцінка його впливу на парціальні електрохімічні процеси на сталі у модельному середовищі, визначення швидкості корозії сталі за величиною корозійного струму виконані з використанням методу поляризаційних кривих. Експерименти проведені на потенціостаті MTech COR-410. Вимірювання вольтамперограм здійснювали в межах потенціалу робочого електрода -1,0...+1,0 В. Дослідження проводили у триелектродній електрохімічній комірці з об'ємом робочого розчину 250 мл. Робочий електрод виготовлений із сталі 17ГС площею 0,06 см^2, електрод порівняння – хлорсрібний, допоміжний – графітовий. Підготовлений для електрохімічних досліджень електрод поміщали в комірку з імітатом грунтової води, витримували певний час до встановлення рівноважного потенціалу корозії. Інгібітор вводили, попередньо розчинивши його у етанолі.

За результатами електрохімічних досліджень побудовано потенціодинамічні криві (рис. 2).



а б

Рис. 2. Потенціодинамічні криві трубної сталі 17ГС у імітаті грунтової води: а – перший цикл, б – 2-й цикл.

Проведено дослідження без інгібітора, з додаванням 1 мл, з додаванням 2 мл 0,1М спиртового розчину. Потенціал без струму плавно зміщується у бік від'ємних значень і встановлюється за 10-15 хв після занурення у робочий розчин. Величина зсуву становить 30-35 мВ, що свідчить про Спостерігаємо істотний зсув рівноважного потенціалу у негативну область, що свідчить про активацію корозійних процесів сталі

трубопроводу. Досліджувана органічна речовина із інгібуючими властивостями проявляє їх у катодній області, у анодній області вона не спостерігається (рис. 2а). У другому циклі вимірювань спостерігаємо зсув рівноважного потенціалу у бік негативних значень, спостерігається деякий захисний ефект в анодній області в діапазоні до -0,5 В у пробі з додаванням 2 мл інгібітора. Для проби з додаванням 1 мл інгібітора захисна дія практично не спостерігається. За потенціалів менше 0,5 В захисна дія не проявляється.

Висновок. Таким чином, синтезований N-фенілдекагідроакридин-1,8-діон у модельному середовищі проявив слабкі захисні властивості низьколегованої сталі. Наявність у структурі молекул атомів Нітрогену та двох карбонільних груп – імовірних центрів координації на поверхні металу, не призвів до очікуваних високих результатів.

Література

1. Р.В. Кашковский. Летучие амины – высокоэффективные ингибиторы сероводородной коррозии стали / Р.В. Кашковский // Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений.- 2011. – №2. – С.48-54.

2. Р.М. Вишневський. Циклічні та ациклічні аміни, як потенційні інгібітори корозії металів / Р.М. Вишневський, Б.Л.Литвин, А.С.Федорів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т.10. – №2. – С. 332-345.

3. Исламутдинова А.А. Синтез ингибиторов коррозии на основе четвертичных аммониевых соединений и анализ защитных свойств / Исламутдинова А.А., Хайдарова Г.Р., Дмитриев Ю.К. [и др.] // Современные проблемы науки и образования. - 2015. – № 1-1.; url: http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=17539 (дата обращения: 28.05.2016).

4. Исследование ингибирующего действия различных пиридиний галогенидов и их смесей на коррозию стали в сернокислой среде / Р. И. Юрченко, С. В. Иващенко, Т. Н. Пилипенко, И. С. Погребова // Журнал прикладной химии. – 2005, Т. 78, вып. 3. – С. 517–519.

5. Synthesis and investigation of quinazoline derivatives based on 8-hydroxyquinoline as corrosion inhibitors for mild steel in acidic environment: experimental and theoretical studies / Rbaa, M., Galai, M.,Benhiba, F., [et all.] //J. of Ionics. - 2018.- pp.1-19. https://doi.org/10.1007/s11581-018-2817-7

6. 2, 10-dimethylacridin-9(10H)-one as new synthesized corrosion inhibitor for C38 steel in 0.5 M H_2SO_4 / Salghi, R., Ben Hmamou, D., Ebenso, E.E., [et all.] // International Journal of Electrochemical Science Volume . - 10, Issue 1, 2015, p.- 259-271.

7. Ившин Я.В. Ингибиторы коррозии на основе гетероциклических аминов. 1. Влияние структуры молекулы на защитные свойства / Ившин Я.В., Угрюмов О. В., Варнавская О.А.// Вестник КГТУ. – 2015, Т.18, № 3. – с.77-80.

8. Ившин Я.В. Ингибиторы коррозии на основе гетероциклических аминов. 1. Влияние концентрации ингибитора и состава коррозионной среды на защитные свойства / Ившин Я.В., Угрюмов О. В., Джанбекова Л.Р.// Вестник КГТУ. – 2015, Т.18, № 18. – с.125-126.

9. Волошин В. Ф. Ингибиторы коррозии для защиты магистральных нефтепроводов в сероводородсодержащих электролитах / В. Ф. Волошин, В. С. Скопенко, В. В. Волошина // Строительство. Материаловедение. Машиностроение. Серия : Энергетика, экология, компьютерные технологии в строительстве. – 2014, Вып. 76. - С. 80-85.

10. М.В. Мельник. Дослідження циклізації первинних ароматичних амінів з ацетальдегідом і димедоном / М.В. Мельник, О.В.Туров, Т.І.Калин // Доповіді Національної академії наук України. - 2003. - №5. – С.142-145.