

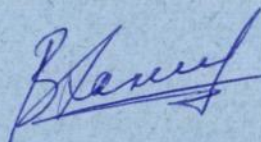
ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ

На правах рукопису

ХАНІН Вадим Андрійович

ПОХІДНІ ІМІДАЗОЛІНУ ЯК НОВІ
ІНГІБІТОРИ КИСЛИХ
ВОДОЕМУЛЬСІЙНИХ СЕРЕДОВИЩ

05.17.14 - хімічний опір матеріалів та захист
від корозії



АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків - 1993

Дисертацією в рукопис.

Робота виконана в Харківському політехнічному інституті.

Наукові керівники: кандидат технічних наук, доцент
Сахненко Микола Дмитрович

кандидат технічних наук, доцент
Мельник Анатолій Павлович

Офіційні опоненти: 1. Доктор технічних наук, професор
Федоров Юрій Васильович

2. Кандидат технічних наук, доцент
Чалий Георгій Афанасійович

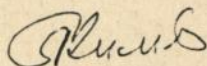
Провідна установа – Український науково – дослідний інститут
природних газів (м. Харків)

Захист відбудеться "24" лютого 1994 р. о 11 годині
на засіданні спеціалізованої вченої ради К 068.39.03
Харківського політехнічного інституту за адресою: 310002,
м. Харків, вул. Фрунзе 21.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Харківського
політехнічного інституту.

Автореферат розісланий "21" січня 1994 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Якименко Г.Я.

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

ЛНБ України ім. В. Стефаника



00756721 (S)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність роботи. Розвиток топливно - енергетичного комплексу України тісно пов'язаний з вирішенням проблеми пошуку нових джерел енергоносіїв, що включає: розвідку нових та збільшення ефективності діючих родовищ, купівлю нафти та газу за кордоном, що супроводжується різким збільшенням кількості транспортованих нафти та газу, які містять кислі компоненти - сірководень та діоксид вуглецю. Сірководень та волога обумовлюють сірководневу корозію промислового обладнання та трубопроводів, зокрема газопроводів кислого газу, що проявляється в різноманітних формах і викликає пошкодження в рідинній та парогазовій фазах, внаслідок чого термін служби трубопроводів скорочується майже вдвічі. Проблема ускладнюється тим, що численні вузли та апарати після закінчення терміну служби важко піддаються ремонту та заміні, оскільки їх вилучення порушує безперервність технологічного циклу. В цій ситуації різко зростає роль методів захисту діючого обладнання без порушення технологічних процесів. Найбільш простим та ефективним методом захисту є застосування інгібіторів корозії. В зв'язку з цим дана робота присвячена розробці нових інгібіторів корозії для нафтогазової промисловості.

Мета роботи. Синтез вискоелективних інгібіторів корозії для нафтогазодобувної промисловості на основі відходів нафтохімічних виробництв та вивчення механізму їх захисної дії.

Автор захищає: 1.Засіб створення нового гомологічного ряду четвертинних солей 2-алкілімідазоліну, в тому числі з промислових відходів шляхом нейтралізації кислих гудронів.

2.Кореляцію між фізико - хімічними параметрами синтезованих сполук та їх будовою.

3.Кореляційний зв'язок між інгібіруючою дією отриманих сполук та їх будовою.

4.Основні закономірності інгібіруючої дії четвертинних солей 2 - алкілімідазоліну в кислих водоемулсійних середовищах.

5.Вплив будови вивчених сполук на їх поверхневу активність та адсорбцію в кислих водоемулсійних середовищах.

6.Комплекс робіт по створенню на базі четвертинних солей 2 - бутілімідазоліну та 4 - алкілфенілсульфоокислоти технічного інгібітора - VI.

Наукова новизна: 1.Встановлено, що асортимент та кількість ефективних інгібіторів корозії можуть бути значно розширені за рахунок синтезу нових сполук, отриманих з використанням сульфоокислот, в тому числі кислих гудронів, що містяться у промислових відходах нафто-хімічної промисловості.

2.Нейтралізацією сульфоокислот, алкілфенілсульфоокислот та кислих гудронів похідними 2-алкілімідазоліну отримано новий ряд четвертинних солей (18 сполук), раніше не відомих з патентної та науково - технічної літератури.

3.Створена установка для синтезу інгібіторів корозії.

4.Лабораторними та промисловими дослідженнями встановлено, що синтезовані сполуки, які відносяться до класу четвертинних солей 2-алкілімідазоліну, є ефективними інгібіторами корозії вуглецевої сталі в кислих та слабкокислих водоемульсійних середовищах. Захисна дія отриманих сполук знаходиться в межах 94 - 98% в заданих середовищах.

5.На основі препарату I-8 створено технічний інгібітор VI. Промисловими випробуваннями на діючому родовищі підтверджена висока ефективність створеного інгібітора та показана економічна доцільність його впровадження, для захисту сталей в кислих водоемульсійних середовищах.

Практична цінність. Враховуючи складність моделювання технологічних процесів в лабораторних умовах, вивчення інгібіруючої дії четвертинних солей 2 - алкілімідазоліну проводили в промислових умовах УМГ Харківтрансгазу. Проведені на Східно - Новоселівському родовищі Полтавської області випробування технічного інгібітора корозії VI, створеного на основі четвертинної солі 2 - бутілімідазоліну та 4 - алкіл - фенілсульфоокислоти, підтвердили високу ефективність захисту від корозії створеним інгібітором. Розробка прийнята приймальною комісією (акт прийому) і рекомендована до використання на об'єктах УМГ Харківтрансгазу.

Апробація роботи. Матеріали дисертаційної роботи представлялись у вигляді доповідей на 4 Всесоюзних та 1 міжнародній конференціях з електрохімії і захисту металів від корозії: Казань - 1988, Барнаул - 1989, Куйбишев - 1989, Липецьк - 1990, Харків - 1993.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 8 друкованих робіт.

Структура і об'єм дисертації. Робота складається з вступу, шести розділів, основних висновків і додатків. Робота викладена на 240 сторінках і містить 151 сторінок тексту, ілюстрована 53 малюнками, 32 таблицями. Бібліографічний список із 190 найменувань. В додатках приведені акти промислових випробувань технічного інгібітору VI та програми розрахунків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

Розділ перший. Розглянуті основні закономірності корозійного процесу в системах, моделюючих експлуатаційні середовища. Наведено класифікацію видів корозійного руйнування. Зроблено огляд номенклатури промислових інгібіторів та ефективності їх застосування для кислих водоемульсійних середовищ. Розглянуто механізм гальмування корозійного процесу в кислих двофазних середовищах. Проаналізовано шляхи зниження швидкості корозії при додаванні в агресивне середовище інгібіруючих добавок та залежність їх захисної дії від факторів, що визначають агресивність корозійного середовища. На підставі аналізу стану проблеми сформульовані основні завдання дослідження.

Розділ другий. Містить опис методик, що використані для проведення досліджень.

Визначення захисної дії досліджуваних сполук в двофазних емульсійних середовищах проводили гравіметричним та електрохімічним методами відповідно до ГОСТ 9.502-82 і ГОСТ 9.506-87.

Зразки вирізали з листової сталі марки Ст3 у стадії постачання. Поверхню зразків обробляли абразивними матеріалами

різної зернистості та знежирювали ацетоном. Як фон використовували стандартне корозійне середовище NACE, що містить емульговану вуглеводневу фазу - гептан, співвідношення яких було 1:1.

Електрохімічні вимірювання проводили у двох режимах: потенціодинамічному та потенціостатичному. В першому режимі швидкість зміни поляризуючого потенціалу складала $2 \cdot 10^{-3}$ В/с, а при потенціостатичних вимірюваннях тривалість витримки поляризуючого потенціалу визначалась часом встановлення практично постійного значення струму розчинення. Всі зразки, що пройшли корозійне випробування були піддані візуальному огляду для встановлення характеру руйнування.

Ефективну енергію активації електрохімічних реакцій в інгібіруючих розчинах визначали по залежності густини струму від температури при постійній поляризації.

Адсорбцію синтезованих сполук на сталюму електроді вивчали за даними залежності диференційної ємності подвійного електричного шару від потенціалу. Вимірювання проводили в чотирьохелектродній ячейці за допомогою моста змінного струму Р - 5021 за послідовною схемою заміщення на частоті 0,41 кГц.

Було досліджено фізико - хімічні властивості синтезованих сполук, що можуть впливати на технологічні процеси переробки нафти та газу. Поверхневий натяг на межі розчин ПАР - повітря визначали за методом Дю-Нуї, а на межі водний розчин ПАР - гептан сталагмометричним методом. Для визначення піноутворюючої здібності вивчали висоту та стійкість піни за методом Росс - Майлса. Визначення сольбілізуючої здібності проводили по кількості колоїдно - розчиненого барвника оранж - ОТ в 100 мл розчину ПАР при 70°C у діапазоні концентрацій 0,31 - 1,0% мас. Змочувальну здібність водних розчинів ПАР оцінювали по куту змочування. Емульгуючу здібність вивчали за методикою, що дозволяє визначити кількість стійко заемульгованої олеїнової кислоти визначеною кількістю розчину ПАР.

Розділ третій. Третя глава присвячена синтезу та встановленню будови четвертинних солей 2 - алкілімідазоліну, та дослідженню фізико - хімічних властивостей отриманих сполук.

Проведений огляд патентної та науково - технічної літератури показав, що кращими інгібіторами корозії для обладнання газових промислів є четвертинні солі поліетиленполіамінів та імідазолінів. Оскільки в цей час неможливо створення нових виробництв по виготовленню інгібіруючих добавок, було вирішено використати похідні алкілбензолсульфокислот, алкіларілсульфокислот, які містяться в відходах багатотонажних нафтохімічних виробництв - кислих гудронах. Таким чином, розроблювані інгібітори корозії є продуктами на основі сульфокислот різної структури та похідних двозаміщеного імідазоліну.

Алкілбензолсульфокислоти отримували сульфидуванням алкілбензолу газоподібним триоксидом сірки. Вихідними речовинами для синтезу алкілбензолсульфокислот з вуглеводневими радикалами різної довжини брали алкілбензоли з наступними характеристиками:

-додецилбензол (ТУ 84-509-81) середньої молекулярної маси 240, який містить вуглеводневий радикал довжиною 12-14 атомів вуглецю, бромне число 0,05 мг Br/100г;

-алкілбензоли (ТУ 38-407254-81) середньої молекулярної маси 350, що викіпають при температурі 340 - 500°C.

Крім отриманих в наслідок сульфурвання алкілбензолсульфокислот для синтезу цільового продукту використовували кислі гудрони - відходи нафтохімічних виробництв, які містять значну кількість алкіларілсульфокислот.

Вихідні алкілімідазолінів отримували взаємодією карбонових кислот з етилендіаміном (ЕДА), спрямовуючи реакцію у напрямку утворення аміноамідів, які потім циклізують в імідазоліни нагріванням при підвищеній температурі. Для отримання інгібіруючих добавок використана характерна особливість заміщених імідазолінів утворювати амонійні солі катіонної дії з органічними кислотами. В результаті синтезу було отримано 18 речовин (табл.1), агрегатний стан яких варіювався від рідинного до пастоподібного. Вміст активної речовини, в залежності від умов проведення синтезу, коливався від 41% до 97%, вміст вологи досягав від 3% до 59%, відповідно. Отримані речовини мали жовтий або коричневий колір та характерний запах аміаку і рідких амінів. Розчинність цих сполук в

вуглеводнях обмежена, однак вони добре розчиняються в воді та спиртах. Збільшення молекулярної маси радикала сульфокислот та довжини алкільних замісників імідазолінового кільця знижує розчинність сполук у воді та підвищує її для вуглеводневих розчинників.

Таблиця 1

Основні характеристики і будова четвертинних солей.

Найменування сполук	Продукт взаємодії, де		Вміст активної речовини, %	Вміст вологи, %	Середня молекулярна маса солі
	R	R ₁			
I-1(СК1)	CH ₃	C ₁₀ - C ₁₄ Ar	96,6	3,4	405
I-1(СК2)	CH ₃	C ₁₀ - C ₁₈ Ar	84,51	15,49	470
I-2 ¹	CH ₃	C ₁₀ - C ₁₄	59,89	40,11	340
I-3 ¹	CH ₃	C ₁₀ - C ₁₄	82,35	17,65	388
I-4 ¹	CH ₃	C ₁₀ - C ₁₄	84,76	15,24	322
I-5 ¹	CH ₃	C ₁₀ - C ₁₆	88,83	11,17	365
I-6 ¹	CH ₃	C ₁₀ - C ₁₈	40,72	59,28	380
I-7	C ₄ H ₉ - C ₅ H ₁₁	C ₁₀ - C ₁₄ Ar	85,17	14,83	500
I-8	H - C ₃ H ₇	C ₁₀ - C ₁₄ Ar	96,0	4,0	445
I-10	H	C ₁₀ - C ₁₄ Ar	89,5	10,5	392
I-11	CH ₃	C ₁₀ - C ₁₄ Ar	96,6	3,4	405
I-12 ²	C ₄ H ₉ - C ₅ H ₁₁	RAr	86,9	13,1	575
I-13 ²	C ₄ H ₉ - C ₅ H ₁₁	RAr	74,5	25,5	550
I-14 ²	H - C ₃ H ₇	RAr	93,15	6,85	440
I-15 ²	H - C ₃ H ₇	RAr	85,98	14,02	525
I-16 ²	H - C ₃ H ₇	RAr	74,35	25,65	505
I-17 ²	H - C ₃ H ₇	R	84,52	15,48	430
I-25	C ₂ H ₅	C ₁₀ - C ₁₄ Ar	95,0	5,0	417
I-37	C ₃ H ₇	C ₁₀ - C ₁₄ Ar	96,2	3,8	429
I-49	C ₄ H ₉	C ₁₀ - C ₁₄ Ar	95,8	4,2	442

¹ Солі промислово виготовлених алкілоксисульфокислот, що не містять ароматичної системи і вихідного аміну.

² Солі, отримані на основі алкіларілсульфокислот кислих гудронів.

Ідентифікація структури одержаних сполук була проведена методами ІЧ- та ПМР- спектроскопії.

Аналіз результатів вивчення фізико - хімічних властивостей отриманих сполук дозволив зробити висновок про те, що всі зразки проявляють поверхневу активність. Змочувальна здатність більшості сполук знаходиться на рівні сульфонулу, емульгування незначне при високих концентраціях, а при концентрації 0,125% цей показник знаходиться на рівні традиційних ПАР. Солюбілізуюча здатність зразків знаходиться на рівні стандартних препаратів, за винятком образців І-12, І-14, І-15 та І-16, в яких значення критичної концентрації міцелотворення перевищує 0,4% мас. Піноутворююча здатність зразків І-12, І-13, І-14 незначна, решта зразків характеризується добрим піноутворенням. Стійкість піни через 5 хвилин складає 80-95%.

Таким чином, аналіз результатів вимірювань дає підставу для висновку, що досліджувані речовини за основними параметрами відповідають вимогам до фізико - хімічних властивостей інгібіторів нафтогазодобувної промисловості.

Розділ четвертий. Присвячений вивченню впливу різних факторів (будови речовин, складу і температури агресивного середовища і т.п.) на інгібіруючу дію четвертинних солей 2-алкілімідазоліну в кислих середовищах.

Вплив похідних 2-алкілімідазоліну на корозію вуглецевої сталі вивчали в двофазних емульсійних середовищах, імітуючих агресивні середовища, що зустрічаються при видобутку та транспортуванні газу. Значення швидкості корозії (К), коефіцієнта гальмування (γ) та ступеню захисної дії (Z), розраховані по результатах вагових вимірювань, наведені в табл.2.

Дані таблиці дозволяють зробити висновок, що всі досліджувані сполуки значно знижують швидкість розчинення металу в агресивних середовищах.

Таблиця 2

Параметри захисної дії четвертинних солей 2-алкілімідазоліну в кислому водоемульсійному середовищі (рН=2,5-3) при 20°C

Інгібіруюча добавка	Концентрація добавки, г/л	Швидкість корозії К г/(м ² ч)	Коефіцієнт гальмування γ	Степінь захисту Z, %
I - 1	3,5	2,43	22,80	96,0
I - 2	3,5	14,70	3,70	73,1
I - 3	3,5	6,90	7,80	87,2
I - 4	3,5	6,78	8,10	87,6
I - 5	0,05	3,82	14,30	93,0
I - 6	3,3	9,10	6,02	83,4
I - 7	2,0	2,74	20,00	95,0
I - 8	1,0	1,31	42,00	97,6
I - 10	1,5	5,03	10,90	90,8
I - 11	1,0	6,18	8,85	88,7
I - 12	0,5	5,52	9,89	89,9
I - 13	0,5	3,17	17,14	94,2
I - 14	0,5	4,09	13,30	92,5
I - 15	1,5	3,40	16,10	93,8
I - 16	1,0	2,90	18,90	94,7
I - 17	1,0	4,60	12,00	91,6
I - 25	1,5	4,30	12,60	92,1
I - 37	1,5	3,70	15,00	93,3
I - 49	2,0	6,18	8,85	88,7
СТ	0,5	9,21	5,93	83,1
БЖС	0,5	7,73	7,08	85,8

Використовуючи шкалу ефективності дії інгібіторів корозії металів в кислих середовищах, запропоновану А.С.Афанас'євим, якісно оцінювали їх захисну дію. Це дозволило виділити три групи інгібіторів. До першої можна віднести добавку I-8, ефективність якої оцінюється як добра. Ефективність другої групи інгібіторів оцінюється задовільно. За кількості балів ця група розподіляється на дві підгрупи. В першу входять добавки I-1, I-7, I-16, для яких кількість балів дорівнює 6. Інгібіруючі добавки I-4, I-5, I-11, I-15 та I-17 складають другу підгрупу, яка оцінюється в 7 балів. Найбільш низькі параметри захисної дії забезпечують інгібітори третьої групи: I-2, I-3, I-6, у яких ефективність захисту не перевищує 8 балів.

Проведений аналіз показав, що кращими інгібіруючими добавками є сполуки I-8, I-1, I-7, та I-16. Серед добавок, отриманих на основі відходів нафтохімічних виробництв, найбільш високі

параметри захисної дії в кислому водоемульсійному середовищі (рН=3) забезпечують добавки І-13 та І-14.

Для порівняльної оцінки захисних властивостей синтезованих сполук проводили вагові вимірювання у розчинах, що містять інгібіруючі добавки, рекомендовані для застосування у нафтогазовій промисловості - СТ та ВЖС. Порівняння величин Z та γ , що характеризують інгібіруючий ефект, показало (табл.2), що добавки серії "І" забезпечують більш високі, в порівнянні з інгібіторами СТ та ВЖС, параметри інгібіруючої дії.

Результати вагових вимірювань дозволяють виявити залежність захисної дії четвертинних солей 2-алкілімідазоліну від довжини вуглецевого ланцюга алкільних радикалів бензолного кільця аніону сульфокислоти (R_2). Збільшення довжини замісника R_2 призводить до помітного росту інгібіруючої дії в ряду: І-11 < І-7 < І-8, що мають довжину вуглецевого ланцюга R_2 відповідно C_{10} , C_{14} , C_{18} може бути обумовлено додатковою гідрофобізацією поверхні металу.

Для виявлення залежності інгібіруючих властивостей від концентрації синтезованих добавок, вимірювали поляризаційні залежності, котрі використовували для розрахунку величини густини струму корозії та побудови ізотерм корозії.

Аналіз ізотерм корозії показав, що в межах концентрацій 0,05 - 0,5 г/л для всіх інгібіруючих добавок спостерігається помітне зниження швидкості корозійного процесу. При подальшому збільшенні концентрації добавок І-8, І-6, І-7 їх захисна дія продовжує зростати і досягає максимальної величини ($86 < Z < 98,7; 7 < \gamma < 46$) при концентрації 1-3 г/л, тоді як для добавок І-11, І-1, І-5 відмічено зростання густини струму корозії та виникнення корозійно-стимулюючого ефекту. Отже, інгібітори І-8, І-6, І-7 забезпечують високі параметри протикорозійного захисту в кислих водоемульсійних середовищах у широкому інтервалі концентрацій, що є важливою властивістю інгібітора, так як в умовах експлуатації добавка нерівномірно розподіляється в об'ємі агресивного середовища.

Оскільки вуглеводнева фаза, що є одним із компонентів стандартного корозійного середовища, має захисну дію, було проведено дослідження зміни інгібіруючого ефекту вуглецеводневої

фази, інгібіруючої добавки та їх суміші при різних співвідношеннях вмісту компонентів.

Було встановлено, що залежність міри захисної дії від співвідношення об'ємів вуглекислотної фази та інгібіруючої добавки розміщена на графіку вище лінії адитивної дії, тому зроблено висновок про збільшення інгібіруючої дії добавок серії "І" в присутності вуглекислотної фази, що пояснюється міжмолекулярним ефектом синергічної дії компонентів суміші.

Відомо, що захисна дія азотвміщуючих інгібіторів в кислих середовищах в присутності неорганічних аніонів значно підвищується, тому значний інтерес викликало вивчення впливу сірководню та галогенід-іонів на інгібіруючу дію четвертинних солей 2-алкілімідазоліну. З цією метою вимірювали поляризаційні залежності в розчинах з варіюваним вмістом сірководню, хлорид- та йодид-іонів. Галогенід-іони вводили в розчин у вигляді відповідної ослі калію або натрію.

Аналіз отриманих даних дозволив зробити висновок про посилення захисної дії четвертинних солей 2-алкілімідазоліну (І-1, І-8) в присутності сірководню, для яких коефіцієнт гальмування дорівнює 70 і 108 відповідно.

В присутності йодид-іонів нахил тафелівської ділянки поляризаційних кривих b_p збільшується до 0,18 (добавка І-8) в порівнянні з величиною (0,115) в розчині фону. Збільшення концентрації йодид-іонів підвищує перенапругу катодного процесу виділення водню, що пояснюється значним синергічним впливом йодид-іонів та підтверджує катіоноактивний характер досліджуваних сполук. Захисна дія добавки І-8 з збільшенням вмісту хлорид-іонів в розчині також зростає, однак синергічна дія хлорид-іонів значно менша, ніж йодид-іонів.

Температура робочих середовищ при добуванні, транспортуванні та переробці газу може змінюватись від 20 до 130°C, внаслідок цього оцінено вплив температурного фактору на параметри захисної дії четвертинних солей 2-алкілімідазоліну. Температурну залежність швидкості саморозчинності вуглецевої сталі в модельних середовищах вивчали методом поляризаційного опору. Встановлено, що залежність

швидкості корозії від температури має мінімум в межах 45-60°C. При подальшому зростанні температури швидкість розчинення сталі збільшується. Таким чином, відповідно даним Балезіна, досліджувану добавку можна віднести до класу низькотемпературних інгібіторів.

Розділ п'ятий. Присвячений дослідженню механізму інгібіруючої дії похідних 2-алкілімідазоліну та залежності їх захисної дії від адсорбційних властивостей.

Для з'ясування механізму впливу четвертинних сполук 2-алкілімідазоліну на кінетику електродних процесів, якщо визначають корозію сталі в кислих середовищах, проводили потенціостатичні вимірювання в інертній атмосфері аргону. Фоном було середовище NACE з добавками сульфату та хлориду калію, рН розчину підтримували в інтервалі 2,5-3 при постійній концентрації аніонів. Концентрація інгібіруючих добавок була оптимальною.

Аналіз поляризаційних залежностей показав, що введення інгібіруючих добавок у фоновий розчин призводить до зміщення стаціонарного потенціалу в негативну область, а контрольним фактором розчинення сталі є катодний процес, тоді як анодний процес переходу металу в розчин з утворенням гідратованого іону характеризується значно меншою здатністю до поляризації.

Для кількісного визначення контрольючого фактору розраховували міру анодного та катодного контролю. Показано, що сумарна реакція розчинення сталі протікає з катодним контролем. Міра контролю збільшується пропорційно зростанню концентрації інгібіруючої добавки в розчині фону.

За результатами потенціостатичних вимірювань були розраховані параметри інгібіруючої дії добавок. Величини ρ , γ та Z практично співпадають зі значеннями K , γ і Z (табл. 2), отриманими ваговими вимірюваннями, що є доказом розчинення сталі Ст3 в кислому водоемульсійному середовищі переважно по електрохімічному механізму.

Аналіз показує, що добавки І-1, І-8 більш ефективно гальмують катодний процес, ніж анодний. Про це свідчать більш високі порядки реакцій по інгібітору катодного процесу $\text{elgt}_k/\text{elg}[\text{Inh}]$, ніж анодного $\text{elgt}_a/\text{elg}[\text{Inh}]$.

Параметри катодних поляризаційних кривих, одержаних в

присутності інгібіруючих добавок I-1 та I-8, дозволяють встановити переважно гальмування стадії розряду H_3O^+ - іонів та перетворення її в лімітуючу стадію процесу. При цьому добавки I-1 та I-8 гальмують дію анодного процесу розчинення заліза, але не змінюють його кінетичні параметри. Згідно Решетнікову, це можна пояснити тим, що добавки приймають участь в адсорбційній стадії анодного процесу, займаючи активні місця на поверхні металу і заважають адсорбції аніонів кислот та гідроксил - іонів.

Використання методу струмових політерм ($j-T$ - криві) дозволило визначити величину ефективною енергії активації анодної та катодної реакцій (W_{ef}) та уточнити природу лімітуючої стадії. Значення W_{ef} для катодної реакції в розчинах з інгібіруючими добавками знаходяться в межах 86 - 99 кДж/моль, тоді як в фоновому розчині ця величина складає 71 кДж/моль. Таким чином, введення в розчин фону добавок I-1 та I-8 збільшує W_{ef} на -20 кДж/моль, що дозволяє зробити висновок про виникнення додаткового енергетичного бар'єру катодної реакції розряду іонів H_3O^+ .

Адсорбцію четвертинних солей 2-алкілімідазоліну вивчали за допомогою методу вимірювання ємкості подвійного електричного шару (ПЕШ). Аналіз одержаних залежностей диференціальної ємкості від потенціалу показує, що порівняно з величиною ємкості ПЕШ в фоновому розчині депресія ємкості збільшується із зростанням концентрації добавок, при цьому ємкість в мінімумі прагне до деякої граничної величини 2-4 мкФ/см². В фоновому розчині С.ф - криві мають мінімум при потенціалі -0.8 В, при введенні інгібіруючих добавок в розчин область потенціалів мінімуму розширюється, однак при потенціалах позитивніше -0.3 ... -0.4 В та негативніше -1.2 ... -1.3 В поверхнево-активні речовини десорбуються з поверхні електроду. Характерні піки адсорбції - десорбції при цьому не спостерігались.

Міра заповнення поверхні (θ) досліджуваними сполуками розраховували при потенціалах, близьких або рівних потенціалам корозії сталі. Низькі значення ($\theta < 60\%$), одержані для вуглецевої сталі в кислому водноемульсійному середовищі, свідчать про значний вплив електрохімічних реакцій на процес адсорбції інгібіруючих

добавок.

Ізотерми адсорбції, побудовані за результатами розрахунку міри заповнення, використані для оцінки характеру адсорбції похідних четвертинних солей 2-алкілімідазоліну. Графічний аналіз показав (рис.1), що для добавок І-7, І-8, І-11, І-13 та І-14 залежність $\theta - C$ лінеаризується в координатах $\theta - \lg C$, тоді як для добавки І-1 ця залежність дає пряму в координатах $1/\theta - 1/C$ і найкраще описується ізотермою Ленгмюра для однорідної поверхні.

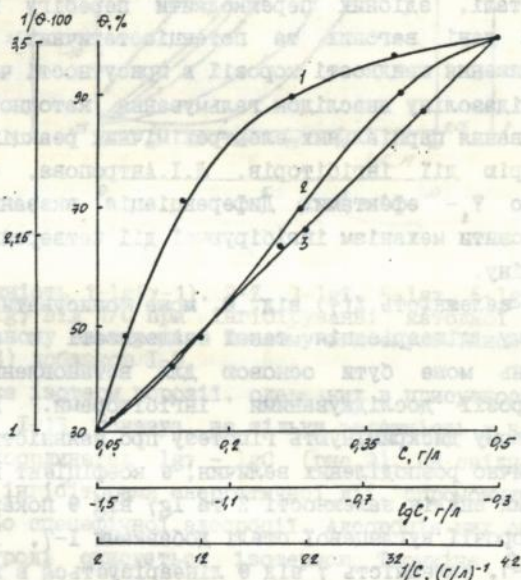


Рис.1 Ізотерма адсорбції інгібіруючої добавки І-8 в кислому водо-емульсійному середовищі на сталюму електроді, побудована в координатах: $\theta - C$ (1), $1/\theta - 1/C$ (2), $\theta - \lg C$ (3).

Лінійність ізотерм адсорбції в координатах $\theta - \lg C$ для добавок І-7, І-8, І-11, І-13 та І-14 в випадку перехідних металів (залізо) може описуватись рівняннями ізотерм Тьомкіна та Фрумкіна. Вибір між неоднорідністю поверхні (ізотерма Тьомкіна) і відштовхуванням в адсорбційному прошарку (ізотерма Фрумкіна) виконували з використанням критерію, запропонованого

Б.І.Подловченко та Б.Б.Дамаскіним, для чого були розраховані величини коефіцієнтів $f_a = \partial \ln C / \partial \theta$ та $f_b = -2a$ (при $\theta = 0,5$). Результати розрахунків показують, що в присутності четвертинних солей 2-алкілімідазоліну в першому наближенні $f_a \approx f_b$, що свідчить на користь впливу переважно ефекту неоднорідності поверхні. Ці дані добре узгоджуються з результатами аналізу залежності $\partial \lg C / \partial \theta$ від θ .

Аналіз значень θ , розрахованих за результатами вимірювань емкості, показує, що четвертинні солі 2-алкілімідазоліну в кислих водоемульсійних середовищах (рН=3) не утворюють суцільних плівок на поверхні сталі, здібних перешкодити перебігу корозійного процесу. Однак дані вагових та потенціостатичних вимірювань свідчать про зниження швидкості корозії в присутності четвертинних солей 2-алкілімідазоліну внаслідок гальмування катодної реакції. Механізм гальмування парціальних електрохімічних реакцій, згідно з формальною теорією дії інгібіторів, Л.І.Антропова, обумовлений блокувальним або Ψ_1 - ефектами. Диференціація вказаних ефектів дозволила встановити механізм інгібіруючої дії четвертинних солей 2-алкілімідазоліну.

Відомо, що залежність $Z(\gamma)$ від θ може описуватись різними рівняннями, тому лінеаризація такої залежності в координатах одного з рівнянь може бути основою для встановлення природи гальмування корозії досліджуваними інгібіторами. При цьому критерієм, по якому дискримінують гіпотезу про наявність лінійного зв'язку стохастично розподілених величин, є коефіцієнт кореляції.

Порівняльний аналіз залежності Z та $\lg \gamma$ від θ показав, що при інгібуванні корозії вуглецевої сталі добавками I-7, I-8, I-11, I-13, I-14 та I-1, залежність γ від θ лінеаризується в координатах рівняння: $\lg \gamma = K_1 \theta$, що свідчить про їх енергетичну дію.

Визначення θ в умовах перебігу корозійного процесу має наближений характер і пов'язане зі значними методичними труднощами, тому для визначення виду інгібування аналізували залежність $Z(\gamma)$ від об'ємної концентрації інгібітора, використовуючи метод графічного аналізу. Оцінку коефіцієнта лінійної кореляції та вибір кінетичного рівняння проводили з використанням регресивного та корелятивного аналізів.

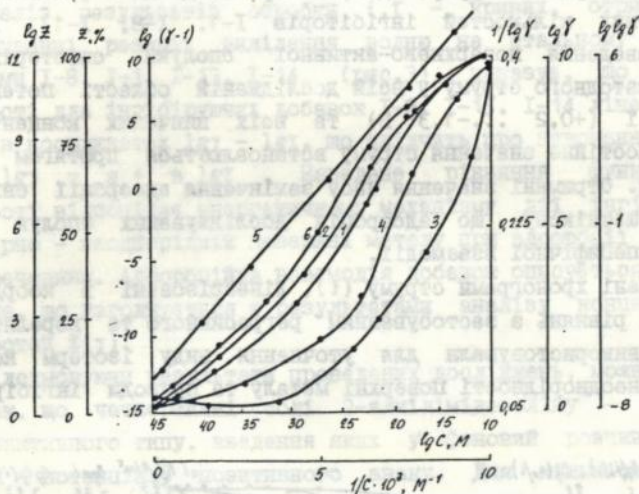


Рис.2 Залежність 1- $\lg(\gamma-1)$, 2-Z, 3- $\lg Z$, 5- $\lg \gamma$, 6- $\lg \lg \gamma$ від C і 4- $1/\lg \gamma$ від $1/C$ при інгібуванні катодної реакції на сталевому електроді в кислому водоемульсійному середовищі ($pH=3$) добавкою I-8.

Обробка ізотерм корозії, одержаних в присутності добавок I-7, I-8, I-1, I-13 показує, що тільки залежність γ від C лінеаризується в координатах $\lg \gamma - \lg C$ (рис.2). Це свідчить, що вказані добавки є інгібіторами енергетичної дії, спроможними переважно до фізичної або специфічної адсорбції. Адсорбція цих сполук на сталевому електроді описується ізотермою Тьомкіна. Залежність γ від концентрації добавки I-1 лінеаризується в координатах $1/\lg \gamma - 1/C$, тобто виконується ізотерма Ленгмюра і добавка є інгібітором Ψ_1 -дії.

З метою встановлення природи адсорбції четвертинних солей 2-алкілімідазоліну на сталі в кислих водоемульсійних середовищах ($pH=3$), а також величини часу, необхідного для стримання процесу корозії після введення інгібіруючої добавки в об'єм агресивного середовища, досліджували кінетику адсорбції четвертинних солей 2-алкілімідазоліну з застосуванням запропонованого Решетніковим методу, який ґрунтується на графічному аналізі кривих спаду струму.

На хронограмах струму, здобутих при введенні в фоновий розчин різноманітних кількостей інгібіторів I-1, I-8, I-13, I-14 з моменту введення поверхнево-активної сполуки спостерігається зниження катодного струму у всій дослідженій області потенціалів поляризації (+0,2 ... -1,3 В) та всіх вивчених концентраціях добавки. Постійне значення струму встановлюється протягом 200 - 300 секунд. Отримані значення часу закінчення адсорбції свідчать, згідно Решетнікову, що адсорбція досліджуваних сполук носить характер специфічної взаємодії.

Отримані хронограми струму (t), лінеаризовані в координатах кінетичних рівнянь з застосуванням регресивного та корелятивного аналізів, використовували для уточнення виду ізотерм корозії, характеру неоднорідності поверхні металу та природи інгібіруючого ефекту.

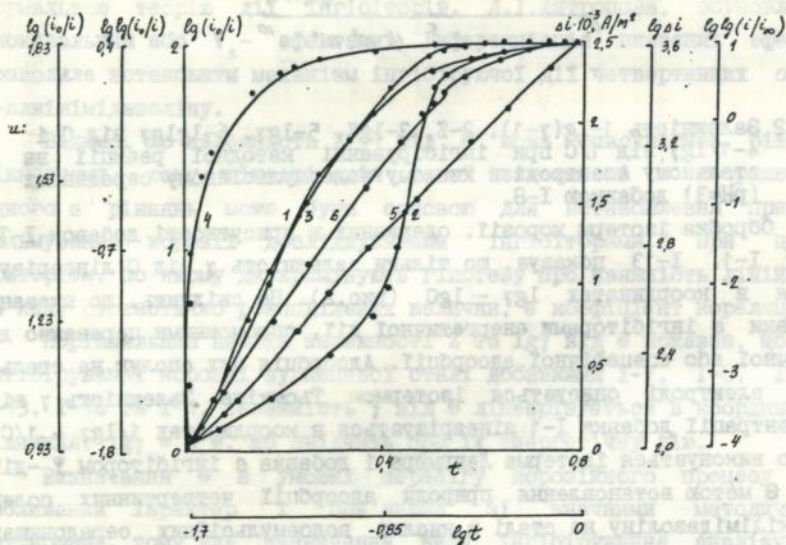


Рис.3 Графічна обробка t, τ - кривих, отриманих при інгібуванні катодної реакції на сталевій електроді в кислому водоемульсійному середовищі (pH=3) добавкою I-8. В координатах залежностей: $\lg t / t - \tau$ (1), $\Delta t - \lg t$ (2), $\lg \Delta t - \lg t$ (3), $\lg \lg t / t - \tau$ (4), $\lg t / t - \lg t$ (5), $\lg \lg t / t - \lg t$ (6).

Аналіз результатів обробки t, τ - кривих, отриманих при інгібуванні реакції виділення водню на сталюму електроді добавками I-8, I-1, I-13, I-14 (рис.3), показує, що кінетичні залежності для інгібуючих добавок I-8, I-13, I-14 лінеаризуються тільки в координатах $\lg \gamma - \lg t$, що свідчить про виконання рівняння виду: $\lg \gamma = a_1 + a_2 \lg t$. Наведене рівняння функціональної залежності відповідає енергетичному механізму дії інгібітора та рівномірно - неоднорідній поверхні металу при адсорбції на ньому даної речовини. Адсорбційна взаємодія добавок описується ізотермою Тьомкіна, що узгоджується з результатами аналізу концентраційних залежностей $Z(\gamma)$.

Підсумовуючи результати проведених досліджень, можна зробити висновок, що четвертинні солі 2-алкілімідазоліну - інгібітори катіоноактивного типу, введення яких у фоновий розчин викликає появу Ψ_1 - потенціалу позитивного знаку. Для кількісної оцінки величини адсорбційного стрибка потенціалу, викликаного інгібітором, використовували рівняння:

$$\Delta \varphi = [1 - (b_a b_k) / (b_o (b_a + b_k))] \Delta \Psi_1$$

У наведеній нижче таблиці показані значення адсорбційного стрибка потенціалу $\Delta \Psi_1$, а також експериментальні та розраховані значення коефіцієнтів гальмування (γ).

Таблиця 3

Значення $\Delta \Psi_1$, $\Delta \Psi_1^m$, $\gamma_{\text{експ}}$, $\gamma_{\text{розн}}$ в кислому водоемульсійному середовищі (pH=3) в присутності четвертинних солей 2-алкілімідазоліну¹

Інгібітор	Концентрація, г/л	$ \Delta \varphi_{\text{ст}} , \text{В}$	$\Delta \Psi_1, \text{В}$	$\Delta \Psi_1^m, \text{В}$	$\gamma_{\text{експ}}$	$\gamma_{\text{розн}}$
I - 1	3,5	0,025	+0,058	+0,067	39	39,7
I - 8	1,0	0,035	+0,08	+0,089	46	47,3
Імідазолін	1,5	0,015	+0,034	+0,041	2,5	3,1

¹Концентрація інгібуючих добавок дорівнює оптимальній (див. Табл.2)

Співпадання експериментальних та розрахованих значень γ показує, що захисна дія четвєртинних солей 2-алкілімідазоліну обумовлена не тільки Ψ_1 - ефектом, але й ефектом блокування поверхні електроду.

Оцінка вкладу блокуючого ефекту в інгібіруючу дію четвєртинних солей 2-алкілімідазоліну була проведена з використанням методу визначення часткових коефіцієнтів інгібірування. Порівняння величин часткових коефіцієнтів свідчить про переважну енергетичну дію інгібіруючих добавок, однак із зростанням θ величина вкладу екранування збільшується значно інтенсивніше, ніж величина інгібірування, пов'язана з Ψ_1 - ефектом. Можливо, це обумовлено тим, що при значних заповненнях адсорбційний шар служить механічною перешкодою для проникнення H_3O^+ - іонів.

Розділ шостий. В шостому розділі приведені дані промислових випробувань технічного інгібітору VI, створеного на основі четвєртинної солі 2 - бутілімідазоліну та 4 - алкіл-фенілсульфокислоти.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ ТА РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ

1. Встановлено, що асортимент і кількість ефективних інгібіторів можуть бути значно розширені за рахунок синтезу нових сполук на базі похідних четвєртинних солей 2-алкілімідазоліну.

2. В результаті спрямованого синтезу отримано новий ряд четвєртинних солей 2-алкілімідазоліну, раніш не відомий з патентної та науково - технічної літератури.

3. Вивчено ряд фізико - хімічних характеристик інгібіторів, які дозволяють зробити висновок про незначний вплив досліджуваних добавок на якість транспортуемого газу та їх високу технологічність.

4. Встановлено, що добавки серії "I" у широкому інтервалі концентрацій забезпечують більш високі параметри протикорозійного захисту в кислих водоемульсійних середовищах, ніж інгібітори, запропоновані до використання у нафтогазової промисловості.

5. Дослідження впливу сірководню, галогенід - іонів та

насичених вуглеводнів на інгібіруючу дію досліджуваних сполук дозволило встановити, що присутність їх в розчині призводить до зростання інгібіруючої дії добавок, обумовленої виникненням ефекту міжмолекулярного синергізму.

6. Показано, що в присутності четвертинних солей 2-алкілімідазоліну розчинення сталі в кислих водоемульсійних середовищах протікає переважно з катодним контролем, а захисна дія синтезованих інгібіторів заснована на створенні значної перенапруги реакції розряду H_3O^+ - іонів.

7. Кількісно оцінений внесок блокуючого та енергетичного ефектів в інгібіруючу дію четвертинних солей 2-алкілімідазоліну. Аналіз ізотерми адсорбції дозволив встановити, що адсорбційна взаємодія інгібіторів з поверхнею металу описується ізотермою Тьомкіна.

8. Проведений аналіз залежностей $Z(\gamma) - \theta$ та $Z(\gamma) - C$, а також вивчення кінетики адсорбції четвертинних солей 2-алкілімідазоліну в кислих водоемульсійних середовищах показав, що досліджувані добавки є інгібіторами катіоноактивного типу, введення яких в фоновий розчин викликає з'явлення Ψ_1 - потенціалу позитивного знаку.

9. Промисловими випробуваннями, проведеними на Східно - Новоселівському родовищі, підтверджена висока ефективність технічного інгібітора VI, створеного на базі четвертинної солі 2-бутілімідазоліну та 4-алкілфенілсульфоїкислоти. Показана економічна доцільність його впровадження для захисту газопроводів.

Основний зміст дисертації опубліковано в наступних працях:

1. Ханін В.А., Сахненко Н.Д., Ведь М.В. Исследование ингибирующих свойств алкилимидазолина. // Харьк.политехн.ин-т -Харьков, 1992.- 12с.: ил.-Библиогр.: 7 назв.-Рус.-Деп. в УкрИНТЭИ, 08 06 92, № 849-Укр92.
2. Ханін В.А., Сахненко Н.Д., Мельник А.П. Влияние четвертичных солей алкилимидазолина на коррозию углеродистой стали в эмульсионных средах. // Харьк.политехн.ин-т -Харьков, 1993.- 10с.: ил.-Библиогр.: 10 назв.-Рус.-Деп. в ГНТБ Украины, 30 06 93,

№ 1318-Ук93.

3. Ханин В.А., Сахненко Н.Д., Мельник А.П. Электрохимическое поведение стали в эмульсионных средах в присутствии четвертичных солей алкилимидазолина. // Защита металлов, т.30, №1, 1994, с.89.
4. Сахненко Н.Д., Ханин В.А., Веды М.В. Компьютерное обеспечение коррозионного мониторинга и прогнозных оценок ресурса конструкционных материалов. // Международная научно-техн. конференция "Компьютер: наука, техника, технология, здоровье": Тез.докл., -Харьков, -1993, -С.152-153.
5. Сахненко Н.Д., Ярошок Т.П., Богоявленская Е.В., Ханин В.А. Контроль защитных свойств покрытий применяемых в машиностроении и прогнозирование их ресурса. // Конф."Коррозия и защита металлоконструкций": Тез.докл., - Липецк, - 1990, - С.50.
6. Сахненко Н.Д., Богоявленская Е.В., Ханин В.А. Исследование начальных стадий коррозионного процесса под ЛКП. // Обл. студ. конф."Планы и проблемы современной химии": Тез.докл., - Куйбышев, - 1989, - С.106.
7. Веды М.В., Сахненко Н.Д., Ханин В.А. Импульсная гальваностатическая поляризация, как метод диагностики системы металл-защитное покрытие. // Научн.-теор. региональная конф."Нестационарные электрохимические процессы": Тез.докл., - Барнаул, - 1989, - С.71.
8. Байрачный Б.И., Веды М.В., Сахненко Н.Д., Ханин В.А. Изучение начальных стадий коррозионного процесса методом импульсной поляризации. // Всероссийская студ. научн. конф."Защита металлов от коррозии неорганическими покрытиями": Тез.докл., - Казань, - 1988, - С.5.

Підписано до друку 19.01.94

Зам. 123

Тираж 30 прим.

БРА УкрНДІхімашу, м.Харків,вул.Маршала Конєва,21

460842

AB 29.262