

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ИНГИБИТОРЫ СЕРОВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ

В статье дан обзор работ, посвящённых исследованию ингибирующих свойств азотсодержащих органических соединений в процессе сероводородной коррозии стали.

Рассмотрен механизм и основные методы исследования защитного действия алифатических и гетероциклических аминов и их четвертичных солей. Освещены вопросы адсорбционного взаимодействия органических ингибиторов с поверхностью металла, связи ингибирующих свойств со строением их молекул. Представлены основные критерии возможности использования тех или иных соединений в качестве ингибиторов коррозии, а также принципы выбора компонентов при создании синергетических композиций.

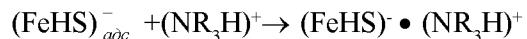
Большая часть ингибиторов сероводородной коррозии, используемых для защиты металлического оборудования нефтегазового комплекса, представляет собой органические азотсодержащие соединения, в частности амины и их производные. Их защитное действие объясняется тем, что в среде сероводорода происходит адсорбция ионов HS⁻ на поверхности металла. Эти ионы (HS⁻) образуют диполи, отрицательно заряженные концы которых обращены в сторону коррозионной среды, что способствует адсорбции ингибиторов катионного типа.

При подборе ингибиторов наряду с защитным эффектом учитывают также комплекс их физико-химических свойств: вязкость, температуру затвердевания, плотность, растворимость, спо-

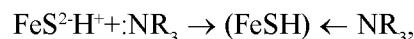
собность образовывать эмульсии и пены, термостабильность, токсичность.

В работе [1] проведена сравнительная оценка эффективности ингибиторов аминного типа по эффекту последействия. Эффект последействия является одним из факторов, определяющих экономичность применения ингибитора. Основным моментом этой работы является доказательство того, что в сероводородной среде защитная способность аминов связана с их основными свойствами.

Дается объяснение усиления защитных свойств многих аминов в присутствии сероводорода. Поверхность железа приобретает отрицательный заряд, способствующий хемосорбции на ней ингибиторов катионного типа [2-4]:



Или, вероятнее всего, хемосорбция аминов на стали по схеме:



в которой молекулы амина, не входя во внутреннюю сферу комплекса, могут удерживаться в поверхностном слое протонами адсорбированных SH-групп.

Сила связи ингибитора с поверхностью в первом приближении определяется его адсорбционными свойствами (средством функциональной группы к защищаемой поверхности и его поверх-

ностной активностью). Необходимым условием эффективности ингибиторов сероводородной коррозии являются их способность к донорно-акцепторной хемосорбции, гидрофобность и высокая поверхностная активность.

В недостаточной концентрации амины стимулируют сероводородную коррозию, что требует постоянной или периодической подпитки ими паровой или жидкой фазы [1].

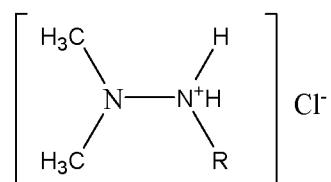
Аммониевые соединения типа N-[изононил-феноксиполи(этиленокси)карбонилметил]аммоний хлоридов показали высокую эффективность в качестве ингибиторов коррозии [5]. В продолжение этих работ исследовано ингибирующее действие арилоксикарбонилметилизохинолиний хлоридов на поверхности стали. Наилучшие защитные свойства проявляет декафеноксикарбонилметилизохинолиний хлорид (ДФКМИХХ), который был выбран в качестве активной основы ингибитора коррозии марки СНПХ. ДФКМИХХ является ингибитором катодного действия и характеризуется высоким периодом последействия. В работе [6] разработан ингибитор сероводородной коррозии СНПХ-6303. Именно в этой работе показано влияние хлорид-ионов на адсорбционные свойства ингибитора. Определение защитного эффекта в сульфатном растворе гравиметрическим методом показало, что данная ингибирующая композиция не проявляет свои защитные свойства в этой среде. Это говорит о том, что хлор-анионы непосредственно участвуют в образовании защитного слоя на поверхности металла, выполняя роль мостика между металлом и органическими молекулами.

Оценку защитных свойств солей различных кислот оксиалкилированных аминов проводили весовым методом в сероводородсодержащей среде [7]. Для объяснения различия защитных характеристик проводилось электронно-микроскопическое исследование поверхностных защитных пленок ингибиторов. На основании этих исследований и данных, полученных методами рентгеноэлектронной спектроскопии, установлено, образование на поверхности стали двухслойной пленки. На первой стадии ингибитор, заполняя поверхность, образует сплошную пленку. Затем на поверхности этой пленки формируется второй полимолекулярный слой. Этот второй слой, вероятно, способен восполнять потери ингибитора из адсорбированного слоя, обеспечивая тем самым высокий ингибиторный эффект.

Известно, что лакокрасочные покрытия часто используют для защиты от коррозии различных металлоконструкций. Для повышения защитного действия срока службы лакокрасочных покрытий их модифицируют добавками, содержащими ингибиторы коррозии или пассиваторы. В качестве таких добавок исследованы защитные свойства четвертичных солей аммония $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COORX}$ и маслорастворимые ПАВ – сложные эфиры диметиламиноэтанола и высших жирных кислот [8] общей формулы $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$. Эти вещества перспективные и дешевые ингибиторы с доступной сырьевой базой и простой технологией получения. Все исследованные четвертичные соли, эффективно ингибирующие кислотную коррозию стали, а также сложные эфиры диметиламиноэтанола были испытаны как ингибиторы коррозии в составе лакокрасочных покрытий.

Соединения, относящиеся к классу третичных аминов и четвертичных аммониевых солей [9], а также органические соединения элементов группы 6А давно известны в качестве ингибиторов кислотной коррозии сталей. В работе [10] исследовано защитное действие соединений, содержащих одновременно третичные аминогруппы и атомы серы, селена и теллура при коррозии стали Ст3 в растворах соляной и серной кислот. Экспериментальные данные получены из весовых и поляризационных измерений. Данные электрохимических и весовых измерений хорошо коррелируют. Из результатов квантово-механических расчетов можно заключить, что адсорбция и защитные свойства многих ингибиторов определяются не только электронной плотностью на основном реакционном центре и его природой, но также соответствием резонансного потенциала металла и потенциала ионизации ингибитора [11].

В работе [12] изучалась защитная эффективность ингибиторов Гидразекс-2 (Г2), представляющего собой катионактивное производное несимметричного диметилгидразина



где $\text{R}=\text{C}_{10}-\text{C}_{13}$ и диоксиэтилтриэтилентетраамина (ДОЭТЭА).

Все исследования проводились в модели пластовой воды, близкой по составу к пластовым водам Самотлорского месторождения, насыщенных углекислым газом и сероводородом в разных концентрациях. Установлено, что оба соединения являются ингибиторами преимущественно анодного действия. Анализ зависимости защитного действия от концентрации ингибитора по методу Решетникова [13] показал, что в модельных растворах, содержащих H_2S и CO_2 в различных композициях, реализуется блокировочный механизм действия ингибитора Г2, поверхность металла ведет себя как энергетически однородная, что следует из линейной зависимости $1/z=F(1/c)$. Механизм действия добавки ДОЭТЭТА, очевидно, носит более сложный характер, т.к. в исследуемых средах экспериментальные точки не укладываются на прямую линию ни в каких координатах.

Особый интерес представляют ингибиторы сероводородной коррозии, содержащие в структуре молекул атомы азота и фосфора, например, промышленные ингибиторы СНПХ-1004 и Амфикор [14]. Казанским АО «Напор» разработан синтез фосфорилированных ортометиламинофенолов, которые подавляют на 95-98% сероводородную коррозию стали при очень низкой рабочей концентрации. Это свидетельствует о химическом взаимодействии молекул ингибиторов с ионами железа (II) на поверхности металла. Структура защитных пленок исследована методом электронной микроскопии, а характер взаимодействия ионов железа с молекулами ингибиторов – методом ИК-спектроскопии. Мицеллообразование при рабочих концентрациях ингибиторов контролировали по светорассеянию мицеллярных систем. Установлено, что ингибиторы сорбируются на стали в мицеллярной форме. Эти мицеллярные пленки двухслойны. Причем химически связываются с поверхностью стали только молекулы ингибитора, образующие первый хемосорбционный подслой; к последующим мицеллярным слоям это не относится. Химическое взаимодействие ингибиторов с ионами железа на поверхности стали возможно через различные функциональные группы: оксигруппу фенола (-OH), фосфорильную и аминогруппы. Координация через каждую из этих групп легко регистрируется посредством ИК-спектроскопии.

На базе Института органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского научно-

го центра РАН синтезирован ряд новых ингибиторов сероводородной коррозии стали, представляющих собой соли различных кислот оксиалкилированных аминов [7]. Электронно-микроскопические исследования показали, что формирование защитной пленки ингибитора в случае высоких защитных свойств происходит в две стадии. На первой стадии идет образование сплошной пленки, затем на поверхности этой пленки формируется второй полимолекулярный слой. Очевидно, что из этого второго слоя происходит восполнение потерь ингибитора в адсорбционном слое. В случае образования однослойной защитной пленки она, по-видимому, легко разрушается и не обеспечивает столь высокой защиты. Для изучения природы взаимодействия наиболее эффективного ингибитора с поверхностью стали использован метод рентгеноэлектронной спектроскопии. Установлено, что происходит депротонирование большей части азотсодержащего органического катиона с последующей адсорбцией образовавшегося основания на сульфицированной поверхности. Остальная часть ингибитора (~35%) находится на поверхности металла в протонированной форме. И этот второй слой ингибитора, вероятно, способен восполнять потери ингибитора в поверхностном слое.

В качестве ингибиторов сероводородной коррозии часто используются азотсодержащие органические вещества, первичные и вторичные амины, гетероциклические соединения. В работе [15] приводятся результаты исследования защиты Ст3 от коррозии в слабокислых сероводородсодержащих средах высшими алифатическимиmonoаминами и диаминами. Введение в неингибиторные растворы сероводорода увеличивает коррозионные потери. Наличие сероводорода в растворах значительно повышает защитное действие ингибиторов по сравнению с аналогичными растворами, не содержащими H_2S . Показано, что алифатические амины являются ингибиторами смешанного анодно-катодного действия в растворах HCl . Добавки H_2S и CO_2 вызывают преобладание либо катодного, либо анодного торможения в зависимости от типа ингибитора и состава раствора.

Среди органических соединений, проявляющих антикоррозионную активность, наиболее эффективны соединения, содержащие азот, серу и кислород [9]. Основными критериями возможности использования тех или иных соединений в

качестве ингибиторов коррозии являются их высокие ингибирующие свойства, стабильность, технологичность в применении и наличие развитой, дешевой сырьевой базы. Наряду с этими общими требованиями особенности производства выдвигают свои специфические, связанные с конкретными условиями использования того или иного ингибитора.

Противокоррозионным свойствам гетероциклических азотистых соединений посвящено немало работ [9]. Ингибиторная функция органического соединения зависит от природы заместителей в его молекуле. В работе [16] отмечена связь между структурой азинов и их защитной эффективностью. Установлено, что ароматические заместители, как правило, усиливают ингибиторный эффект [17], причем бензильные радикалы эффективнее фенильных и эффект растет с увеличением числа конденсированных бензольных колец в молекуле [18].

Систематически исследованы противокоррозионные свойства лишь пятичленных гетероциклов, содержащих два атома азота в цикле [19]. Некоторые замещенные триазолов используются в качестве антакоррозионных добавок. Известно, что производные тетразола проявляют высокую реакционную способность, малотоксичны, обладают бактерицидными свойствами и термической стабильностью. Выявлено – ингибирующая активность 5 – замещенных тетразолов в молекулярной и солевой формах в процессе коррозии стали и меди в водных растворах сульфата натрия. Торможение электрохимических реакций объясняют формированием сорбционной плёнки поверхностных тетразоловых комплексов металла. Состав и структура этих плёнок исследованы методами рентгенофотоэлектронной спектроскопии [20].

Хинолины упрочняют свою связь с металлом не только через гетероатомы, но и через π -электронное взаимодействие ядра с поверхностью. Защитные свойства производных дополнитель но возрастают при наличии заместителей типа $\text{CH}_3\text{O}-$, NH_2- , служащих донорами электронов для переходных металлов. Увеличение электронной плотности на адсорбционном центре молекулы хинолина по мере перехода от электроноакцепторных к электронодонорным заместителям может ослаблять ее физическую адсорбцию, но увеличивать относительный вклад специфической адсорбции. С учетом этого повышение за-

щитного действия хинолинов при увеличении нуклеофильности заместителей объясняется одновременным изменением долей физической и специфической адсорбции частиц [21].

В работе [18] исследованы защитные свойства производных хинолина, т.е. соединений, в которых ядро пиридина сконденсировано с бензольным. Авторы этой работы при поиске зависимости защитных свойств производных хинолина от их строения указывают, что среди прочих факторов на ингибиторное действие соединений влияют также размеры молекул. Надо отметить, что всё же доминирующим является электронное влияние заместителей. Ингибирующий эффект замещенных азинов (пиридинов, хинолинов) на коррозию стали в кислой среде линейно зависит от основности ингибиторов, а также полярного и пространственного влияния их заместителей.

Повышение эффективности ингибиторной защиты металлов от коррозии основано на широком привлечении положений теории строения органических соединений. Очень интересны данные о механизме ингибиторной защиты стали легкими и тяжелыми пиридиновыми основаниями [18], которые позволяют рекомендовать пиридины и хинолины с электронодонорными заместителями для эффективной защиты от сероводородной коррозии, а с электроноакцепторными заместителями – от кислотной. В работе [22] для объяснения различия ингибирующего эффекта метилпиридинов и их N-метилированных аналогов рассмотрены возможные варианты адсорбционного взаимодействия с поверхностью металла и проведены теоретические квантово-химические расчеты свободных и протонированных форм пиридинов. Установлено, что наиболее вероятной причиной различного защитного эффекта метилпиридинов и N-метилированных производных является разная способность к диссоциации связи N-H и N-C у поверхности металла.

На базе ди- и полипропиленполиаминов и высших изомерных кислот получен ряд гетероциклических аминоимидазолинов и их производных, разработан водорастворимый ингибитор коррозии, весьма эффективно защищающий сталь от наводороживания и коррозии в сероводородной среде [23]. Синтез аминоимидазолинов прост и базируется на доступном отечественном сырье. Эффективность действия ингибиторов оценивали в трехфазной системе весовыми и электрохимическими измерениями. Степень наводо-

роживания стали определяли методом вакуумной экстракции. По результатам исследований можно заключить, что высокий защитный эффект наблюдается в случае, когда в молекуле аминного сырья число атомов азота не превышает 7-9. В противном случае амины в промысловых средах нерастворимы, а ингибитор налипает на стенках сосуда и электродах. Среди представленных ингибиторов наиболее эффективны ингибиторы на основе дипропилентриамина, трипропилентетрамина и высших полипропиленполиаминов. Они могут быть рекомендованы для практического применения в нефтегазодобывающей промышленности для защиты оборудования, работающего в трехфазной системе: вода -углеводород- парогазовая фаза.

Органические ингибиторы, содержащие гетероатомы азота, всегда вызывали большой интерес. Неподеленные электронные пары атомов азота играют большую роль при адсорбции азотсодержащих соединений на поверхности железа. Как известно [24-25], в этом случае незаполненные d-орбитали атомов железа являются акцепторами, а азот – донором неподеленной электронной пары, что способствует в итоге формированию адсорбционного слоя молекул (или ионов) ингибитора. При изучении ряда азолов отмечено, что кроме гетероатома с неподеленной парой электронов в них существуют и другие реакционные центры, связанные с неравномерно распределенной π -электронной плотностью в ароматическом кольце, а также с другими гетероатомами и заместителями, которые способны перераспределять электронную плотность [26-28]. Пиразол и его производные – это типичные производные азолов. Установлено, что при создании синергетических композиций целесообразно комбинировать вещества, различные по типу поверхностной активности: катионо- и анионоактивные [29], а также молекулярно-активные с катионами или анионами [30]. Надо отметить, что этот принцип выбора компонентов ингибиторной смеси с противоположным характером поверхностной активности, как правило, применим для веществ либо ионного характера, либо преобладающего неспецифического ван-дер-ваальсового взаимодействия (дисперсионного и индукционного). В случае специфической адсорбции и хемосорбции, наблюдающихся при исследовании защитного действия двойных и тройных смесей на

основе производных пиразола [31], выбор компонентов смеси по характеру поверхностной активности неправомерен. Необходим более широкий анализ свойств компонентов.

Таким образом, многие авторы исследовали влияние различных азотсодержащих соединений на электрохимическое поведение и коррозию стали. Однако многообразие условий протекания коррозионных процессов выдвигает наряду с общими требованиями свои специфические, вытекающие из особенностей производства. Поэтому только на основе комплексной оценки (строение – противокоррозионная активность) можно сделать вывод о целесообразности применения того или иного ингибитора для конкретных коррозивных сред.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мельников В.Г., Муравьёва С.А., Шехтер Ю.Н., Ульяненко В.И., Юрьев В.М. Влияние строения ингибиторов аминного типа на подавление ими сероводородной коррозии // Защита металлов, 1999. Т. 35. №4. С. 412-417.
2. Нофа З.А. О действии сероводорода на коррозию железа и на адсорбцию ингибиторов в кислых растворах. // Защита металлов, 1970. Т. 6. №5. С. 491-498.
3. Старчак В.Г. Оценка влияния водорода на свойства стали в ингибирированных средах. // Защита металлов, 1988. Т. 24. №1. С. 85-91.
4. Шихмамедбекова А.З., Мамедьярова И.Ф., Кязимов А.М., Байрамов Г.И., Исмаилов М.М. Структурные особенности и ингибирующее действие некоторых аминосодержащих алкил- и алкенилаллоксиметиллогексанов. // Защита металлов, 1986. Т. 22. №5. С. 744-747.
5. Угрюмов О.В., Ившин Я.В., Фахрутдинов П.С., Романов Г.В., Кайдриков Р.А. Коррозия металлов ряда N-[изононилфеноксиполи(этиленокси)карбонилметил] аммоний хлоридов. I. Ингибирирование коррозии стали в солянокислых водных средах // Защита металлов, 2001. Т. 37. №4. С. 380-385.
6. Фахрутдинов Р.З., Минхайров М.Ф., Солодова Н.Л., Диляров И.Н., Ерманова Г.И. Исследование механизма защитного действия ингибитора сероводородной коррозии СНПХ-6303. // Конгресс. Защита-92. Т. 2. С. 259-261
7. Гафуров Р.Р., Половняк В.К., Чумак И.Ю., Шмакова О.П. Формирование адсорбционных пленок ингибиторов сероводородной коррозии на основе солей оксиалкилированных аминов. // Защита металлов, 2003. Т. 39. №3. С. 324-327.
8. Скокина Р.Е., Ворончихина Л.И. Ингибирующие свойства поверхностно-активных веществ – производных диметиламиноэтанола // Защита металлов, 2003. Т. 39. №3. С. 321-323.
9. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. // Л.: Химия, 1986. С.144
10. Чернядьев И.Н., Шейн А.Б., Недугов А.Н. Исследование органических производных элементов 6A группы как

- ингибиторов кислотной коррозии стали. // Защита металлов, 2005. Т. 41. №5. С. 473-478.
11. Куприн В.П., Нечаев Е.А. Охемосорбции органических соединений на железе и стали // Защита металлов, 1986. Т. 22. №4. С. 599-602.
12. Лоскутова М.В., Болдырев А.В. Исследование защитной эффективности ингибиторов Гидразекс-2 и ДОЭТЭТА в модели пластовых вод, содержащих H_2S и CO_2 . // Вестник ТГУ, 1997. Т.2. Вып.1. С. 41-46.
13. Решетников С.М. Связь адсорбционных и защитных свойств ингибиторов кислотной коррозии металлов. // Защита металлов, 1978. №5. С. 597-599.
14. Тимофеева И.В., Быстрова О.Н., Половняк В.К., Шмакова О.П., Кудрявцева Л.А., Пантелейева А.Р. О механизме ингибирования сероводородной коррозии стали фосфорилированными ортометиламинофенолами. // Защита металлов, 1998. Т.34. №1. С. 47-50.
15. Синютина Л.Е., Цыганкова Л.Е., Оше Е.К., Болдырев А.В. Ингибирование коррозии стали Ст3 в слабокислых сероводородноуглекислотных растворах алифатическими аминами. // Вестник ТГУ, 1997. Т.2. Вып.1. С. 27-31.
16. Дорощенко Т.Ф., Попов В.В. Об ингибировании кислотной коррозии некоторыми производными пиридина. // Тез. докл. I Обл. научн.-практ. конф. молодых ученых химиков. Донецк, 1989. С.42.
17. Кирилюк С.С., Корсунская А.Л., Маскеджьян С.П. Ингибирующие свойства некоторых галоидных солей замещенного аммония. // Защита металлов, 1975. Т.11. №1. С. 71-72.
18. Дорощенко Т.Ф., Скрыпник Ю.Г., Ляшук С.Н. О роли структуры замещенных азинов в ингибировании кислотной коррозии // Защита металлов, 1995. Т.31. №4. С. 360-364.
19. Григорьев В.П., Шпанько С.П., Нарежная Е.В., Тертов Б.А. Температурная зависимость защитного действия смеси ингибиторов в рамках единой реакционной серии. // Защита металлов, 1992. Т.28. №6. С. 931-936.
20. Царенко И.В., Макаревич А.В., Поплавский В.С., Островский В.А. Ингибирование коррозии пятичленными полиазотистыми гетероцикликами. 1. 5-замещенные тетразолы. // Защита металлов, 1995. Т.31. №4. С. 356-359.
21. Скрыпник Ю.Г., Дорощенко Т.Ф., Ляшук С.Н. Влияние электронных и стерических факторов на ингибирование кислотной коррозии пиридинами // Защита металлов, 1991. Т.27. №2. С. 243-247.
22. Дорощенко Т.Ф., Скрыпник Ю.Г., Ляшук С.Н. О природе различия ингибирующего эффекта метилпиридинов и их N-метилированных аналогов при кислотной коррозии стали // Защита металлов, 1999. Т.35. №3. С. 324-328.
23. Ахмадеева Г.И., Загидуллин Р.Н. Ингибитор сероводородной коррозии стали на основе ди- и полипропиленполиаминов // Защита металлов, 2006. Т.42. №6. С. 620-626.
24. Григорьев В.П., Экилик В.В. Влияние полярных свойств заместителей на ингибирующее действие производных анилина // Защита металлов, 1968. Т.4. №1. С. 31-36.
25. Григорьев В.П., Кузнецов В.В. Ингибирующее действие некоторых азолов на кислотную коррозию железа. // Защита металлов, 1967. Т.3. №2. С. 178-183.
26. Альбыева А.И., Дорохов А.П., Кузинова Т.М., Левин З.С. О связи между строением ароматических аминов и их эффективностью как ингибиторов коррозии. // Защита металлов, 1972. Т.8. №4. С. 478-481.
27. Волошин В.Ф., Голосова О.П., Мазилевская Л.А. Влияние строения производных имидазола на их ингибирующее действие при кислотной коррозии стали // Защита металлов, 1988. Т.24. №2. С. 329-331.
28. Маковой Г.Л., Керись Л.Д., Курмакова И.Н. Влияние заместителей в кольце имидазола на коррозионно-электрохимическое поведение железа // Защита металлов, 1983. Т.19. №3. С. 465-467.
29. Нофа З.А., Батраков В.В., Хо-Нгок-Ба. Влияние адсорбции анионов на действие ингибиторов кислотной коррозии железа и кобальта // Защита металлов, 1965. Т.1. №1. С. 55-62.
30. Нофа З.А. Эффекты синергизма и антагонизма при адсорбции и действии поверхностно-активных веществ на электрохимические реакции и коррозию железа // Защита металлов, 1972. Т.8. №2. С. 139-145.
31. Чегорка Л.В., Мусеева Л.С. Влияние производных пиразола и смесей на их основе на сернокислотную коррозию черных металлов. // Защита металлов, 1998. Т.34. №6. С. 642-645.

Резюме

Болаттың күкірт сутекті коррозия үрдісіндегі құрамында азот бар кейбір органикалық қосылыстардың қорғау қасиетін зерттеудегі негізгі тәсілдері ұсынылған.

Казахский Национальный университет
им. аль-Фараби

Поступила 10.12.2007 г.