ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 541.138.2; 546.185.4; 661.635.68.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ В КИСЛЫХ, НЕЙТРАЛЬНЫХ И СЕРОВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ

DOI: 10.31618/ESU.2413-9335.2020.3.70.540

Осербаева Альфия Курбанбаевна,
Oserbaeva Alfiya Kurbanbaevna
ассистент кафедры «Аналитическая, физическая и коллоидная химия»
Ташкентского химико-технологического института
Нуруллаев Шавкат Пайзиевич
профессор кафедры «Аналитическая, физическая и коллоидная химия»
Ташкентского химико-технологического института
Tashkent Institute of Chemistry and Technology

АННОТАЦИЯ

В данной работе исследована защитное действие новых азот, амин и фосфорсодержащих ингибиторов, синтезированных на основе местного сырья и кубовых остатков вакуумной перегонки моноэтаноламина химической промышленности республики Узбекистан. Процесс ингибирования стали марки Ст.3 в кислых и сероводород-содержащих средах изучена электрохимическим и гравиметрическими методами, в зависимости от концентрации ингибиторов, температурах и времени выдержки образца на защитное действие ингибиторов. Показано, что много компонентный ингибитор, содержащий оксиэтилдендифосфонную кислоту(ОЭДФ), гидроокись натрия, окись цинка, глицерина, воду и кубового остатка вакуумной перегонки моноэтаноламина (КОМЭА) может быть применен для защиты сталей оборудований и трубопроводов нефтегазовой промышленности. Методом ИК-спектроскопии обсуждена изменение интенсивности спектров поглощения активных функциональных групп ингибиторов. Определены такие параметры, как ток коррозии, стационарный потенциал, скорость коррозии, степень защиты и значение эффективной энергии активации $\Delta E_{Эфф.}$ коррозии.

ANNOTATION

In this work the protective effect of new nitrogen, amine and phosphorus-containing inhibitors synthesized on the basis of local raw materials and bottoms of vacuum distillation of monoethanolamine of chemical industry of the Republic of Uzbekistan is investigated. The process of inhibition of steel of grade St.3 in acidic and hydrogen sulfide-containing environments studied by electrochemical and gravimetric methods, depending on the concentration of inhibitors, temperature and time of exposure of the sample to the protective effect of inhibitors. It is shown that multicomponent inhibitor containing oksietiliden-difosfonovaya acid(OEDP), sodium hydroxide, zinc oxide, glycerin, water, and stillage residue of vacuum distillation of monoethanolamine (of KOMEA) can be applied for the protection of steel equipment and pipelines of the oil and gas industry. The change in the intensity of absorption spectra of active functional groups of inhibitors was discussed by IK spectroscopy. The parameters such as corrosion current, stationary potential, corrosion rate, degree of protection and the value of the effective activation energy ΔE_{eff} corrosions.

Ключевые слова: ингибирование, гравиметрия, термодинамика, коррозия сталей, ингибитор, защитный механизм, энергия активации, энергия Гиббса, скорость коррозии, защитный эффект, коэффициент торможения, время выдержки.

Key words: inhibition, gravity, thermodynamics, corrosion, steel, inhibitor, protective mechanism, activation energy, Gibbs free energy, rate of corrosion, the protective effect, the braking coefficient, the time of exposure.

Введение. В настоящее время наметилась тенденция создание высоко эффективных экологически чистые ингибиторов коррозии углеродистых сталей нефти и газовой промышленности [1]. Потому что этот отрасль промышленности нашей республики также является одной из наиболее металлоемким производством. Основной причиной разрушения и износа металлических оборудований и трубопроводов установок является коррози-онное разрушения их в кислых и сероводородных средах. В качестве основных факторов, определяющих агрессивность среды большинство исследователи считают степень минерализации и солевой (анионный) состав пластовых вод, изменение содержания (в основном увеличение содержания) H_2S, CO_2, CO S, R-SH, органических кислот, температуры, pH среды и т.п. [2-3].

Коррозионное разрушение нефти и газопромысловых установок, оборудований, коммуникации и др. определяется физико-химическими свойствами водного и углеводородного компонентов системы, их составом, количественным соотношением, наличием растворенных газов (H_2S, CO_2, O_2 и т.д.). Сероводород обладает уникальными агрессивными свойствами и вызывает коррозионное повреждение оборудования и трубопровод. Поэтому в этом случае применение ингибиторов коррозии это один из самых эффективных способов борьбы с

коррозией металлов и их сплавов в различных агрессивных средах. В республику Узбекистан импортируются ингибиторы и потребность в них огромна, особенно в химической, электрохимической, нефтехимической, газовой промышленностях, в сетях водоснабжения и циркулирующих водах.

Объект и методика исследования. Объектами исследования явились азот, амин и фосфорсодержащие ингибиторы, синтезированные на основе местного сырья и отходов химической промышленности республики Узбекистан, а именно кубовый остаток вакуумной перегонки моноэтаноламина, много тоннажный отход производства АО СП «Махам Чирчик» и АО «Фергана азот». Ингибиторы, условно обозначенные по ИКА-1÷3 представляют собой прозрачную жидкую массу, хорошо растворимое в водных и кислых средах. При хранение образование самостоятельной фазы не наблюдается. Кроме того эти ингибиторы эффективно работают как в мягкой, так и в жесткой воде (жесткость общая составляет 2÷18 мг-экв/л.). В разных регионах республики жесткость воды находится в этом интервале которые вводили в количестве от 0,001 до 1,0% масс. Действие кислотных и сероводородсодержащих сред на коррозионное поведение образцов стали марки Ст.3 в присутствии примененных ингибиторов определяли методами гравиметрии по убыли массы металлических пластинок после коррозионных испытаний и исследованы электрохимическим методом ингибиторы и на прокорродировавшей стальной поверхности. Поляризационные кривые стального электрода в кислых и сероводородных средах в присутствии ингибиторов при различных концентрациях и температурах снимали на потенциостате ПИ-50.1. с программатором ПР-8 и потенциометром ПДА-1. При проведении экспериментов площадь рабочего электрода подбирали исходя из возможностей потенциостата и максимальных токов (i) в области активного растворения стали марки Ст.3. Скорость коррозии (К), коэффициент торможения (γ) и степень защиты (Z) рассчитывали по формулам приведенным в [6].

Результаты и их обсуждение. Результаты коррозионно-электрохимического поведения электрода из стали Ст.3 в $3\cdot10^{-3}$ моль/л растворе H_2SO_4 без добавки (1,1′ и с добавкой ингибиторов ИКА-1 (2,2′), ИКА-2 (3,3′) и ИКА-3(4,4') представлены на рис.1.

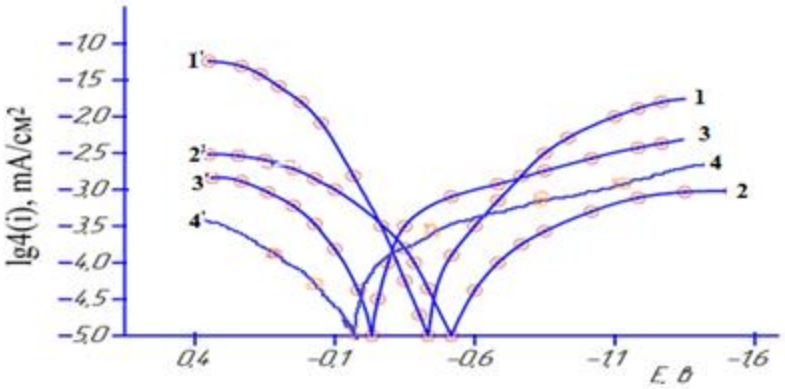

Рис.1. Поляризационная зависимость полученные на Ст.3 в 3·10-3моль/л растворе H2SO4, без добавки (1,1') и с добавкой ИКА-1 (2,2'), ИКА-2(3,3') и ИКА-3(4,4')

Анодные и катодные поляризационные зависимости, снятые с помощью потенциостата в фоновом растворе без добавок и с добавками ИКА-1 и ИКА-2 свидетельствует о том, что присутствие азот, амин, фосфатсодержащих ингибиторов в растворе кислоты (H_2SO_4) существенно изменяет ход поляризационных зависимостей (рис.1, кривые 2,2′/3,3′,4,4') по сравнению с фоном (рис.1, кривые 1,1′). Плотность тока (lgi) анодной поляризационной зависимости в присутствии ИКА-1 (кривая 2′) уменьшается по сравнению с фоном практически на порядок во всей области исследованных потенциалов. ИКА-2 и ИКА-3 больше влияет на скорость анодного процесса в области небольших анодных поляризации (-0,18÷0 в), где плотность анодного тока уменьшается более чем на порядок (кривая 3′,4'). Так, при потенциале – 0,18 в плотность тока в фоновом растворе составляет – 2,68 и понижается в присутствии ИКА-2 и ИКА-3 до -3,98, а ИКА-1 -3,24 мА/см^2. При катодной поляризации (кривые 1,2,3) добавление к раствору H_2SO_4 ИКА-1 уменьшает плотность тока (lgi) в большей степени, чем ИКА-2 и ИКА-3. При потенциале -1,0 в, например, в фоновом растворе плотность катодного тока составляет -2,08 мА/см^2 и 3,04 мА/см^2, в присутствии ИКА-1, ИКА-2 и ИКА-3 она уменьшается до - 2,52 и - 3,48 мА/см^2, соответственно. Таким образом, приведенные результаты показывают, что влияния ИКА-1, ИКА-2 и ИКА-3 на коррозийные процессы на стали Ст.3 и Ст10 в кислой (H_2SO_4) среде, добавление их к раствору тормозит обе электродные реакции

анодную реакцию растворения стали и катодную реакцию восстановления деполяризатора.[4-5].

Поведение электрода из низкоуглеродистой стали Ст.3 в $3\cdot10^{-3}$моль/л растворе и H_2S и Na_2S без добавки (1) и с добавкой ингибиторов ИКА-1 (2), ИКА-2 (3) и ИКА-3(4) представлены на рис.2 и рис.3.

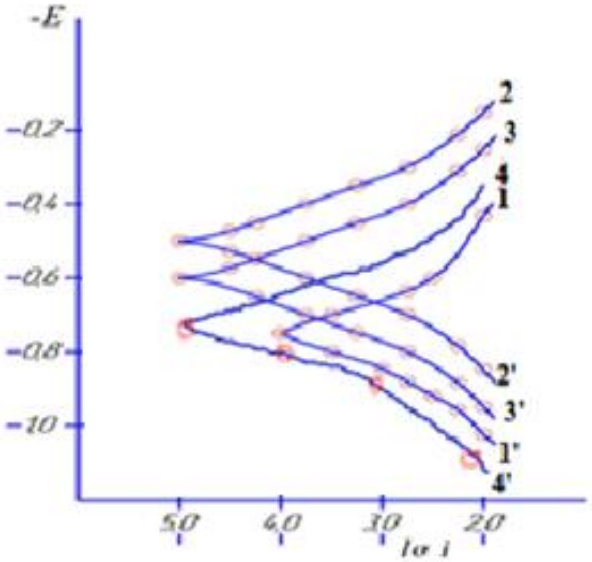

Рис.2: Поляризационные кривые стального электрода в фоновом растворе $3\cdot10^{-3}$ моль/л H_2S (1) в присутствии $1\cdot10^{-3}$ моль/л вода ИКА-1 (кривые 2), ИКА-2 (кривые 3) и ИКА-3(кривые 4)

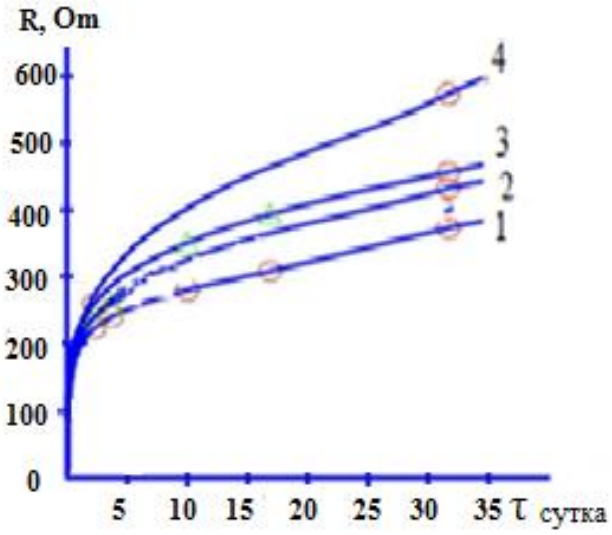

Рис.3. Кривые поляризационного сопротивления стального электрода в фоновом растворе Ф-1 *H_2S-3%* (1) и в *присутствии 0,001мг/л* растворов ингибиторов: ИК-1 (2); ИК-2 (3); ИК-3 (4);pH=6,2.

По отношению к низкоуглеродистой стали Ст.3 1,0 % раствор ИКА-1 оказывает более эффективное влияние в слабо кислых чем остальные ингибиторы. На это указывают поляризационные кривые стали Ст.3 представленные на рис.3. Как и в случае рассмотренных выше ингибиторов, этот ингибитор преимущественно подавляя анодное растворение стали замедляет значительно и катодную реакцию, протекающую на ее поверхности.

Из рис.1,2 и 3 видно, что введение в фоновый раствор индивидуальных ингибиторов увеличивает поляризационное сопротивление стального зонда. Такой результат указывает на резкое торможение

электрохимического процесса и позволяет получить предварительные результаты об эффективности тех или иных видов ингибиторов. Увеличение температуры и кислотности коррозионной среды незначительно влияет на значение поляризационного сопротивления. Однако повышение температуре более 70°С приводит к уменьшению степени защиты металлов с использованием ингибиторов при коррозионных процесс.

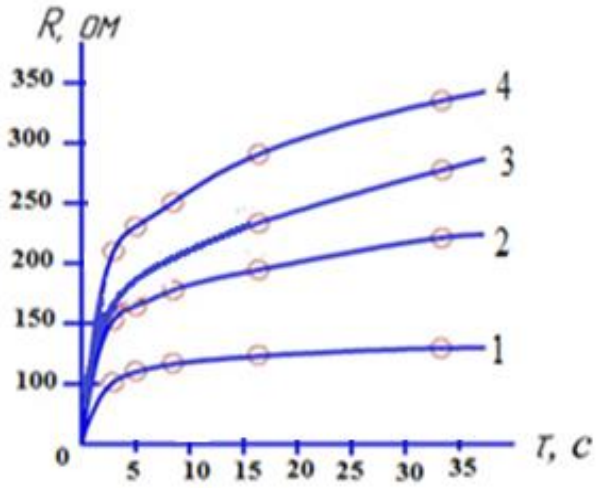

Рис.4. Кривые поляризационного сопротивления стального электрода в фоновом растворе Ф-2 (*Na_2SO_4-5%+H_2SO_4-3%*) при Т=25°С, pH=6,2.

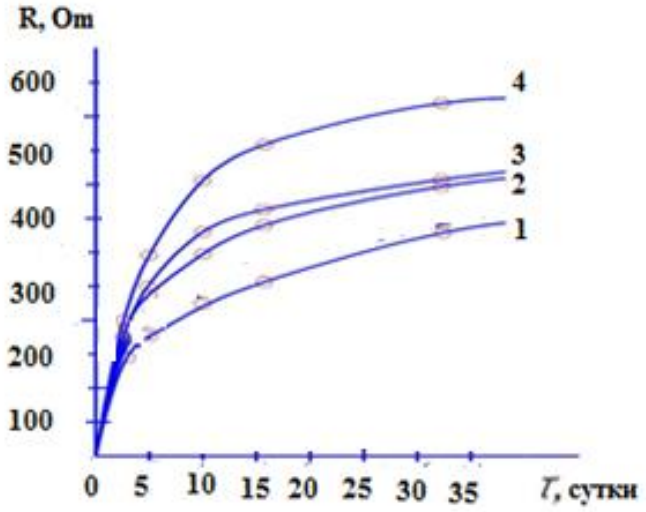

Рис.5. Поляризационные сопротивления ($R_п$) стального электр в фоновом растворе и в присутствии *0,001мг/л растворов* ингибиторов: ИК-1(2); ИК-2(3); ИК-3(4);Т= 70 °С, pH=5

Увеличение концентрации ингибиторов ИКА-1 и ИКА-2 в три раза в первом растворе H_2S понижает максимальное значение скорости коррозии с 42,5 до 28,5 г/(м^2·ч) (табл.1). В первые часы испытаний также происходят небольшие колебания скорости коррозии, после этого значения коррозионных потерь выравниваются и достигают 5,8 г/(м^2·ч). Ингибитор ИКА-3 в растворе H_2S проявляет себя наиболее эффективным ингибитором сероводородной коррозии стали Ст.3.

Основываясь на полученных результатов по изучению поляризацион-ного сопротивления и поляризационных кривых, была поставлена серия опытов по изучению гравиметрических методов в водных и сероводородных, кислых средах, концентрациях, температурах в присутствии различных ингибиторов коррозии металлов и их сплавов. Полученный защитный эффект при применении ингибиторов коррозии составил в зависимости от температуры среды 87,35÷99,4%.

Таблица -1

Влияние концентрации ингибиторов ИКА-1, ИКА-2 и ИКА-3 и продолжительности коррозионных испытаний на эффективность защиты стали при 25°С

Фоновые растворы	Концентрациия ингибиторов ($C_{ИКА}$), %	ИКА-1				ИКА-2				ИКА-3			
		240 ч.		360 ч.		240 ч.		360 ч.		240 ч.		360 ч.	
		$K_{ск}$;	Z,%	$K_{ск}$	Z,%	$K_{ск}$	Z,%	$K_{ск}$	Z,%	$K_{ск}$	Z,%	$K_{ск}$	Z,%
Раствор H_2SO_4 (3%)	0,001	5,05	79,5	3,47	80,2	3,68	81,3	2,40	85,5	2,38	86,9	3,01	87,4
	0,01	3,32	82,3	2,37	85,8	3,08	84,5	2,35	86,4	3,08	87,5	2,85	88,3
	0,1	2,50	89,5	1,93	91,7	2,84	85,8	2,71	88,3	2,73	88,4	2,53	89,1
	1,0	2,28	92,9	1,44	92,4	2,52	89,3	2,69	88,0	2,80	89,5	2,01	90,8
Раствор H_2S	0,001	0,21	83,1	0,80	87,3	2,81	86,2	2,74	88,7	2,83	88,1	2,81	89,3
	0,01	0,18	91,4	0,69	93,1	0,12	92,1	0,12	92,7	1,94	91,5	0,13	92,4
	0,1	0,09	92,6	0,26	94,3	0,38	95,8	0,05	96,3	0,09	97,5	0,08	97,8
	1,0	0,06	92,9	0,05	96,7	0,09	97,3	0,06	98,4	0,05	98,9	0,04	99,4

На основе данных полученных в ходе эксперимента и основываясь на литературных данных можно сказать, что предполагаемое вид протекания реакции, вызывающие коррозии сталей и его защиту, заключается в следующем:

$$Fe+OH^- \rightarrow FeOH+e^- \quad (1)$$

$$FeOH \rightarrow FeOH^+ + e^- \quad (2)$$

$$FeOH^+ \rightarrow Fe^{2+} + OH^- \quad (3)$$

$$Fe^{2+} - e^- \rightarrow Fe^{3+} \quad (4)$$

Результаты показывающие зависимости степени защиты металлов (Ст.3) от коррозии для азот, фосфор, амин содержащих ингибиторов в фоновых растворах (Ф-1, Ф-2 и Ф-3) при различных температурах приведены на рис.1-3. На основе этих данных можно утверждать, что осаждение защитной пленки поверхностных азот и амин фосфорсодержащих комплексов в присутствии указанных ингибиторов происходит под влиянием протекающих корро-зионных процессов и пространственно коррелируют с интенсивностью коррозии, что и предопределяет более высокую эффективность не всех указан-ных ингибиторов. При увеличении концентрации ингиибторов от 0,1% до 1,0%масс.степень защиты стали Ст.3 равен в средкем 95,8÷99,8%

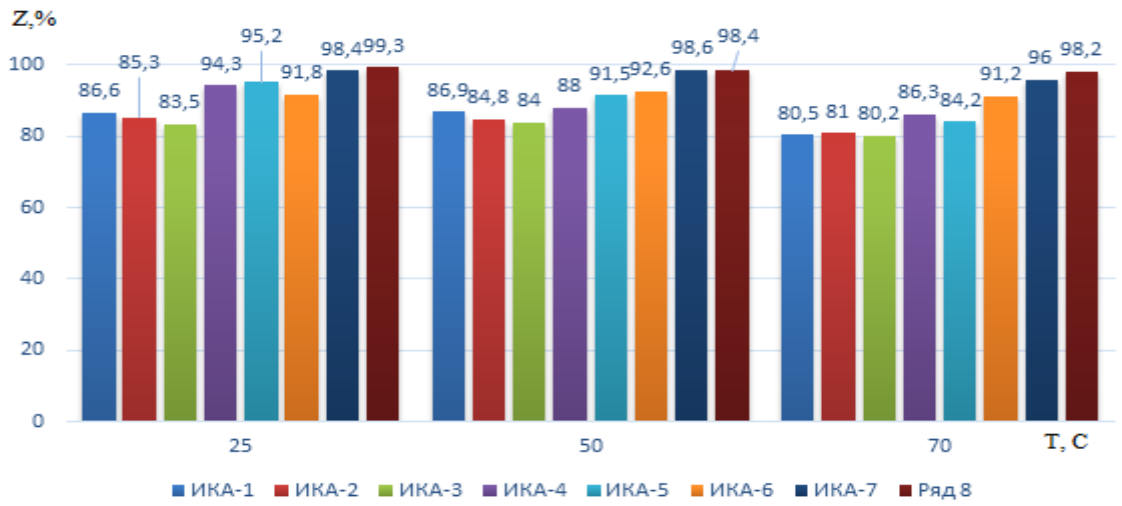

Рис.4. Взаимосвязь степени антикоррозийной защиты от концентрации и температуры ингибиторов сплава металла Ст.3 с участием 3% H3PO4+H2SO4 на фоне раствора (pH=5)

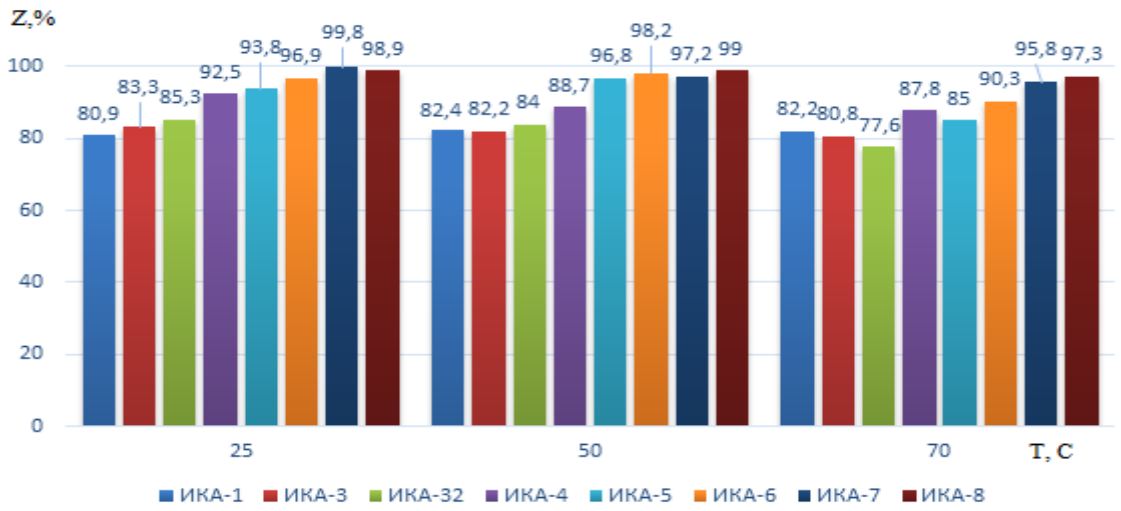

Рис.5. Взаимосвязь степени антикоррозийной защиты от концентрации и температуры ингибиторов сплава металла Ст.3 с участием 3%NaCl+3% NaOH на фоне раствора (pH=7,5)

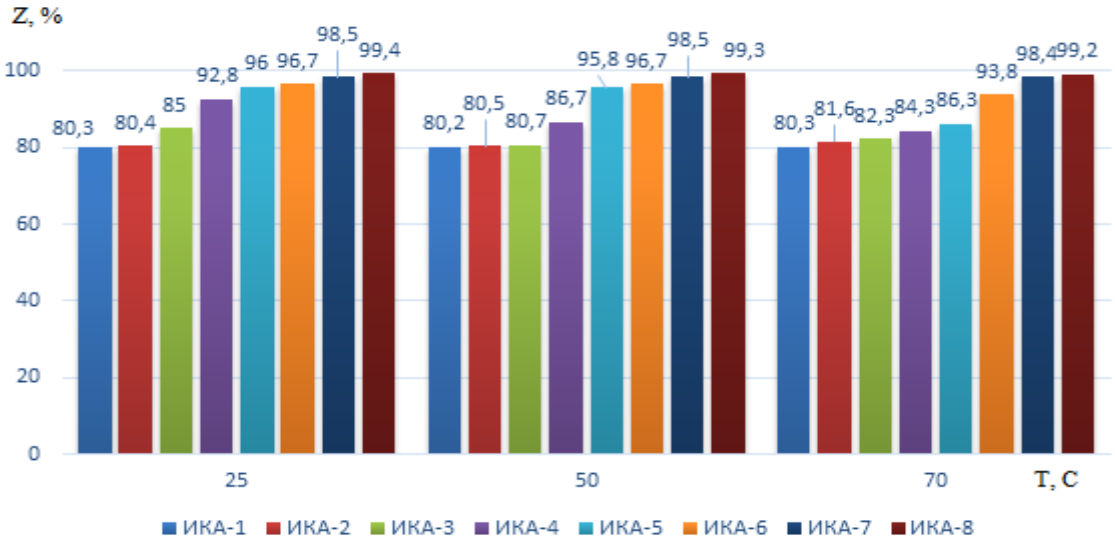

Рис. 6. Взаимосвязь степени антикоррозийной защиты от концентрации и температуры ингибиторов сплава металла Ст.3 с участием H2S на фоне раствора (pH=5)

Лимитирующей стадией в этих реакциях являются стадии (2) и (5), а промежуточным каталитическим комплексом является $FeOH^+$. Кроме того по механизму Колотыркина-Флориановича процесс коррозии протекает следую-щим образом:

$$Fe + n\,H_2O \rightarrow Fe(OH)_{адс.} + H^+ + e^-$$

$$Fe(OH)_{адс} \rightarrow Fe(OH)^+_{.} + e^-$$

$$FeOH^+ + H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2O$$

$$Fe(OH)_{адс} + H_2O \rightarrow [Fe(OH)_2]_{адс} + H^+ + e^-$$

$$[Fe(OH)_2]_{адс.} + H^+ \rightarrow FeOH^+ + H_2O$$

$$Fe^{2+} - e^- \rightarrow Fe^{3+}$$

Эта схема наиболее правдоподобна, так как в первой стадии участвуют молекулы H_2O, а не OH^-, что более вероятно для водных и кислых сред.

Защитные свойства веществ, содержащих в своем составе атомы азота, амина и фосфора, как правило, возрастают по мере увеличения взаимодействия d-электронов железа с не поделенными парами электронов данных атомов и это сказывается на ингибирующей активности этих соединений.

Таким образом при переходе к другим условиям ведения процесса коррозии изменяется структура ингибитора или стационарного потенциала металла, за счет изменения состава раствора или наложения внешней поляри-зации может изменяться характер адсорбции и следовательно характер и эффективность действия ингибиторов на основе амин, азот и фосфорсодер-жащих соединений. Значение энергии активации в зависимости от увелечения температуры процесса

(25 ÷ 60°С) находится а переделах 28,5÷ 47,8 кДж/моль.

Проведенные исследования по коррозии Ст.3 в кислых и сероводо-родные растворах в присутствии ингибиторов, содержащих амино- и фосфат-ные группы, показали их высокую эффективность. Лучшим ингибитором коррозии Ст.3 в изученных условиях признан, в ряду алкиламинов, фосфат диэтиламиноэтилметакрилат, по-видимому, из-за большого числа радикалов в его молекуле и их размера, благодаря чему требуемая защитная концентрация этой ингибирующей системы минимальна, по сравнению с другими изучен-ными аминами.

Литература

1.Улиг Г.Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и техники/, Л.Химия, 1989.-456с.

2. Кузнецов Ю.И. Защита металлов/Ю.И. Кузнецов, Р.К.Вагаров. 2000.Т.36 №5.- С.520.

3.Волошин В.Ф.Исследование влияния на электродные процессы четвертичных солей 2-алкилимидазолинов//Вопросы химии и химической технологии.-2003.№5.- С.105-108.

4. Осербаева А.К., Ш.П.Нуруллаев., Гуро.В.П. Термодинамика ингибирования коррозии сталей в присутствии азот и фосфорсодержащих соединений Международный Научно-исследовательский журнал “Евразийский Союз Ученых”, №5(62) 2019,ч.3,С.61-65.(Glabal Impact Factor).

5.Oserbaeva A.K. Protective properties of amino- and phosphate containing inhibitors. XXXIX Международная научно-практическая конференция “Естественные и технические науки в современном мире” Научный журнал «Chronos», г.Москва, 2019, С.63-66.

6. А.К.Осербаева., Нуруллаев Ш.П. XXXIII Международная научная конфе-ренция «Техноконгресс» Кемерово 2018.С.3-7.

УДК 543.053, 543.062
ГРНТИ 31.23.25

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА И СТАНДАРТИЗАЦИЯ СУБСТАНЦИИ МЕГАФЕРОНА

DOI: 10.31618/ESU.2413-9335.2020.3.70.543

Хаитбаев Алишер Хамидович
док. хим. наук,
доцент кафедры химия природных соединений,
Национальный университет Узбекистана,
г.Ташкент, Узбекистан
Тошов Хамза Сайидмуродович
Докторант
Национальный университет Узбекистана
Назирова Яйра Касимовна
Доцент
Ташкентский фармацевтический институт

АННОТАЦИЯ

Разработан новый, селективный, унифицированный и усовершенствованный метод анализа субстанции мегаферона. Проведен стандартизация и валидация для последующего использования в контроле качестве лекарственных форм. На основании исследований разработаны, стандартизированы, усовершенствованы существующие методы контроля (подлинность, чистота, количественное определение) исследуемого вещества, с использованием современных, высокочувствительных и селективных методов анализа (ТСХ, хромато-спектрофотометрия, ВЭЖХ).

ANNOTATION

A new, selective, unified and improved method for analyzing the substance of megaphone has been developed. Standardization and validation was carried out for subsequent use in the control of the quality of dosage forms. Based on the studies, existing control methods (authenticity, purity, quantitative determination) of the test substance were developed, standardized, and improved using modern, highly sensitive and selective methods of analysis (TLC, chromate- spectrophotometry, HPLC).

Ключевые слова: субстанция, мегосин, мегаферон, супрамолекулярный комплекс, ТСХ, хромато-спектрофотометрия, ВЭЖХ, валидация.

Keywords: substance, megosin, megaferon, supramolecular complex, TLC, chromato- spectrophotometry, HPLC, validation.

Растительные вещества являются источником для получения большого спектра фармакологических средств, активность которых направлена на восстановление функций различных систем организма при разных патологических состояниях инфекционной и неинфекционной природы [1].

В настоящее время актуальным является создание высокоэффективных антибактериальных, противовирусных препаратов для лечения и