

December 2018

Application of amino and phosphat-containing groups of inhibitors indifferent environments

Alfiya Qurbanbaevna Oserbaeva

Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan, oserbaevaa@mail.ru

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/cce>

Recommended Citation

Oserbaeva, Alfiya Qurbanbaevna (2018) "Application of amino and phosphat-containing groups of inhibitors indifferent environments," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2018 : No. 4 , Article 8.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/cce/vol2018/iss4/8>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact sh.erkinov@edu.uz.

APPLICATION OF AMINO AND PHOSPHAT-CONTAINING GROUPS OF INHIBITORS INDIFFERENT ENVIRONMENTS

Alfiya Qurbanbaevna OSERBAEVA (oserbaeva@mail.ru)
Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan

The protective properties of corrosion inhibitors of steel containing amino and phosphate functional groups in various media have been investigated. The inhibitory and residual protective actions of the organic inhibitor-alkylamines and diethylaminoethyl methacrylate phosphate remain at a high level with a decrease in the acidity of the medium.

Keywords: inhibitor, gravimetry, degree of protection, corrosion rate, braking factor, activation energy, acid corrosion, protective effect.

ПРИМЕНЕНИЕ АМИНО- И ФОСФАТСОДЕРЖАЩИХ ИНГИБИТОРОВ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Альфия Курбанбаевна ОСЕРБАЕВА (oserbaeva@mail.ru)
Ташкентский химико-технологический институт, Узбекистан

Исследованы защитные свойства ингибиторов коррозии стали, содержащие amino-и фосфатные функциональные группы в различных средах. Ингибирующие и остаточные защитные действия примененных органических ингибиторов – алкиламинов и фосфат диэтиламиноэтилметакрилата остается на высоком уровне с уменьшением кислотности среды.

Ключевые слова: ингибитор, гравиметрия, степень защиты, скорость коррозии, коэффициент торможения, энергия активации, кислотная коррозия, защитный эффект.

AMIN VA FOSFAT TUTGAN INGIBITORLARNING XAR HIL MUHITDA Q'OLLANILISHI

Alfiya Qurbanbaevna OSERBAEVA (oserbaeva@mail.ru)
Toshkent kimyo-texnologiya instituti, O'zbekiston

Mazkur ilmiy-tadqiqot ishida tarkibida amin va fosfat guruhlarini saqlovchi ingibitorlarni turli muxitlarda metallar-ni korroziyalanishdan himoylash jaraynlarini fizik-kimyoviy xususiyatlari o'rganilgan. Muxit kislotaligi qiymati kamaygan sari q'ollanilgan ingibitorlik va himoylash harakatlari yuqori darajada qoladi.

Kalit so'zlar: ingibitor, gravimetriya, himoya darajasi, korroziya darajasi, tormoz koeffitsienti, aktivatsiya energiyasi, kislotla korroziyasi, himoya effekti.

Введение

В последние годы при разработке ингибиторов коррозии металлов наметилась тенденция к применению сырья, содержащего переходные металлы, комплексы на их основе и комплексообразующие соединения, а также аминокислотосодержащие ингибиторы коррозии в кислых средах. Показано [1-4], что на основе таких соединений и комплексов, используя в качестве сырья отходы каталитических производств и отработанные катализаторы можно создать высокоэффективные экологически чистые ингибиторы коррозии углеродистых сталей в водных средах. Азотсодержащие ингибиторы коррозии давно и успешно применяются в нефтедобыче и транспортировке. Наибольшее распространение получили: первичные, вторичные, третичные алифатические, замещенные соединения пиридина, хинолина, имидазолина и четвертичные аммониевые соединения, в том числе, имеющие в своей структуре различные кислородсодержащие группы. Значительная часть потерь, связанных с коррозией, приходится на системы водоснабжения и водяного охлаждения. Эксплуатация оборотных систем предприятий показывает, что эффективность их работы снижается из-за коррозии и накипеобразования. Солеотложения на поверхности теплообмена приводят к значительному перерасходу топливных и водных ресурсов, коррозии и к преждевременному выходу оборудования из строя. Проблема предотвраще-

ния этих нежелательных явлений может быть решена использованием ингибиторов.

К наиболее изученным относятся соединения и комплексы на основе органополимолибдатов, ароматических и алифатических аминов, гидразидов некоторых органических кислот, триазолов, включающих Zn, Ni, Al, Co и их соли.

Объекты и методы исследования

К наиболее изученным относятся соединения и комплексы на основе органополимолибдатов, ароматических и алифатических аминов, гидразидов некоторых органических кислот, триазолов, включающих Zn, Ni, Al, Co и их соли. Исследовали степень защиты стали Ст.3 от коррозии под влиянием алкиламинов в зависимости от размера углеводородного радикала в их молекулах, а также двухкомпонентных систем на основе аминов и фосфатов.

Действие различных сред на коррозионное поведение образцов Ст.3 в присутствии полимерных ингибиторов определяли методами гравиметрии по убыли массы образца после коррозионных испытаний. Исследования проводились в фоновых растворах состава 3% NaCl (pH=7,3) Ф-1 и 3% H₂SO₄ (pH=3,0) Ф-2. Электроды изготовлены из Ст.3 состава, %: Fe= 98,36; C=0,20; Mn=0,50; Si=0,15; P=0,04; S=0,05; Cr=0,30; Ni=0,20; Cu=0,20.

Эксперименты проводили с использованием образцов стали марки Ст.3 (прямоугольных

Результаты гравиметрического определения степени защиты от коррозии с применением ингибиторов при 25 °С

Фон 3%Na ₂ SO ₄ , 1%H ₂ SO ₄	Ингибитор	360 часов		720 часов	
		K, г/(м ² сут)	Z, %	K, г/(м ² сут)	Z, %
pH=4,0	Без ингибитора	1,1363	-	1.1012	-
	CH ₃ NH ₂ +H ₃ PO ₄	0,1634	85,61	0.1532	86,08
	(CH ₃) ₂ NH+H ₃ PO ₄	0,1628	85,67	0,1502	86,36
	C ₂ H ₅ NH ₂ + H ₃ PO ₄	0,1583	86,06	0,1508	86,30
	(C ₂ H ₅) ₂ NH+ H ₃ PO ₄	0,1500	86,79	0,1370	87,55
	(C ₄ H ₉) ₃ N+ H ₃ PO ₄	0,1426	87,45	0,1326	87,96
	ДЭАЭМА+ H ₃ PO ₄	0,1247	89,02	0,1126	89,77
	Без ингибитора	1,2700	-	1.2225	-
	CH ₃ NH ₂ +(NaPO ₃) _n	0,1844	85,48	0.1756	85,63
	(CH ₃) ₂ NH+(NaPO ₃) _n	0,1815	85,70	0,1713	85,98
	C ₂ H ₅ NH ₂ +(NaPO ₃) _n	0,1812	85,73	0,1713	85,98
	(C ₂ H ₅) ₂ NH+(NaPO ₃) _n	0,1712	86,51	0,1602	86,89
	(C ₄ H ₉) ₃ N+(NaPO ₃) _n	0,1701	86,45	0,1505	87,68
	ДЭАЭМА+(NaPO ₃) _n	0,1635	87,12	0,1481	87,88
pH=5,0	Без ингибитора	1,3960	-	1.1720	-
	CH ₃ NH ₂ +H ₃ PO ₄	0,2076	85,12	0,1636	86,04
	(CH ₃) ₂ NH+H ₃ PO ₄	0,2002	85,65	0,1548	86,79
	C ₂ H ₅ NH ₂ + H ₃ PO ₄	0,1964	85,93	0,1585	86,47
	(C ₂ H ₅) ₂ NH+ H ₃ PO ₄	0,1932	86,16	0,1540	86,86
	(C ₄ H ₉) ₃ N+ H ₃ PO ₄	0,1882	86,51	0,1528	86,96
	ДЭАЭМА+ H ₃ PO ₄	0,1777	87,27	0,1395	88,09
	Без ингибитора	0,9533	-	0.8221	-
	CH ₃ NH ₂ +(NaPO ₃) _n	0,1563	83,60	0.1265	84,48
	(CH ₃) ₂ NH+(NaPO ₃) _n	0,1540	83,78	0,1188	5,52
	C ₂ H ₅ NH ₂ +(NaPO ₃) _n	0,1567	83,56	0,1195	5,36
	(C ₂ H ₅) ₂ NH+(NaPO ₃) _n	0,1329	86,05	0,1098	6,64
	(C ₄ H ₉) ₃ N+(NaPO ₃) _n	0,1322	86,13	0,1080	86,85
	ДЭАЭМА+(NaPO ₃) _n	0,1240	86,99	0,1070	86,98
pH=6,0	Без ингибитора	1,4808	-	1.2112	-
	CH ₃ NH ₂ +H ₃ PO ₄	0,2342	84,18	0,1695	86,00
	(CH ₃) ₂ NH+H ₃ PO ₄	0,2195	85,17	0,1667	86,23
	C ₂ H ₅ NH ₂ + H ₃ PO ₄	0,2215	85,04	0,1677	86,13
	(C ₂ H ₅) ₂ NH+ H ₃ PO ₄	0,2072	86,00	0,1620	86,62
	(C ₄ H ₉) ₃ N+ H ₃ PO ₄	0,2055	86,12	0,1604	86,75
	ДЭАЭМА+ H ₃ PO ₄	0,1918	87,04	0,1468	87,85
	Без ингибитора	1,2312	-	1,0210	-
	CH ₃ NH ₂ +(NaPO ₃) _n	0,2033	83,48	0,1586	84,46
	(CH ₃) ₂ NH+(NaPO ₃) _n	0,2008	83,69	0,1505	85,25
	C ₂ H ₅ NH ₂ +(NaPO ₃) _n	0,2028	83,52	0,1507	85,23
	(C ₂ H ₅) ₂ NH+(NaPO ₃) _n	0,1723	86,00	0,1370	86,58
	(C ₄ H ₉) ₃ N+(NaPO ₃) _n	0,1711	86,10	0,1372	86,56
	ДЭАЭМА+(NaPO ₃) _n	0,1666	86,46	0,1353	86,74

площадью 6 см²) в фоновом растворе (3% Na₂SO₄+ H₂SO₄) в интервале pH 4,0-6,0 при температуре 25 °С. Продолжительность испытаний 360-720 часов. Исследования проведены в фоновых растворах состава ФР-1: 3% H₂SO₄ pH=3; ФР-2: 3% NaCl pH=7,3 и ФР-3: H₂O pH=8,2 при температурт 25 °С. Электроды изготовлены из Ст.3 состава:(%) Fe=98,36; C=0,20; Mn=0,52; Si=0,15; P=0.04; S=0.05; Cr=0.30; Ni=0,20; Cu=0.20. Влияние добавок на коррозию образцов определяли методом гравиметрии [3].

Результаты и обсуждение

Результаты расчетов гравиметрического определения степени защиты различных ингибиторов в фоновых растворах приведены в таблице 1.

Из данных таблицы 1 видно, что во всем изученном диапазоне pH степень защиты практически не меняется. Наиболее эффективными система являются диэтиламиноэтил-метакрилат (ДЭАЭМА) +H₃PO₄, ДЭАЭМА +(NaPO₃)_n, степень защиты в пределах 87,04-89,02%, 86,46-87,12% соответственно. Сравнение результатов испытаний в средах с различными pH показывает, что с уменьшением кислотности среды ингибирование коррозии остается на высоком уровне. Оптимальная концентрация добавок 20 мг на 1000 мл среды, причем наиболее значительные результаты получены при концентрациях ингибитора 0,01 и 0,001%. Скорость коррозионного разрушения стали (K_m) оценивали по величине массового показателя скорости коррозии,

Таблица 2

Результаты гравиметрического определения степени защиты различных ингибиторов в фоновых растворах

Фон	Ингибитор	K	γ	Z, %
Ф-1	H ₃ PO ₄ + CH ₃ NH ₂	0,19	13,65	89,12
	H ₃ PO ₄ + (C ₂ H ₅) ₂ NH	0,27	17,00	92,03
	H ₃ PO ₄ +(C ₄ H ₉) ₃ NH	0,18	13,89	93,00
	H ₃ PO ₄ + ДЭАЭМА	0,42	12,70	93,40
	H ₃ PO ₄ +ДЭАЭМА·4ВП	0,26	10,00	92,52
Ф-2	H ₃ PO ₄ + CH ₃ NH ₂	0,30	14,00	86,20
	H ₃ PO ₄ + (CH ₃) ₂ NH	0,24	12,82	86,04
	H ₃ PO ₄ +(C ₄ H ₉) ₃ NH	0,28	13,20	87,10
	H ₃ PO ₄ + ДЭАЭМА	0,30	13,84	89,30
	H ₃ PO ₄ +ДЭАЭМА·4ВП	0,28	13,13	88,00

которую рассчитывали по формуле [5-6]

$$K_m = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \tau} \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч},$$

где: m₁, m₂ – массы образца стали до и после испытаний соответственно, г; S – площадь поверхности образца, м²; τ- продолжительность опыта, ч.

Для количественной оценки коррозионной защиты стали исследованными ингибиторами рассчитывали коэффициент торможения (γ), скорость коррозии и степень защиты (Z). Расчеты проводили их формулам:

$$\gamma = \frac{K_m}{K_{m0}} \text{ и } Z = \frac{K_m - K_{m0}}{K_m} \cdot 100\%$$

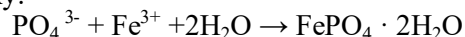
Уже через 16-18 часов после погружения образцов в раствор на их поверхности появились отдельные очаги коррозии в виде пятен, которые со временем увеличивались и покрывались «шапкой» продуктов коррозии. В присутствии добавок аминокислот на поверхности образцов стали отмечалось образование плотных пленок светло-серого цвета.

Данные таблицы показывают, что исследованные соединения проявляют ингибирующие свойства, причем оптимальной концентрацией с экономической и технологической точек зрения является 0,001% и при этом степень защиты изменяется от 70,84 до 93,62%.

Сравнение результатов испытания показало, что с увеличением кислотности среды значения коэффициента торможения и степени защиты возрастают: например, для наиболее эффективно ингибирующих систем фосфорная кислота – диэтиламиноэтилметакрилат (ДЭАЭМА) и натрий полифосфат – ДЭАЭМА на различных фонах ФР-1, ФР-2 и ФР-3 эти величины составляют для 720 часов эксперимента.

Согласно наиболее распространенному мнению действие ингибиторов кислотной коррозии связано с их адсорбцией на границе раздела металл-кислота. В результате адсорбции ингибиторов наблюдается торможение катодного и анодного процессов, снижающих скорость кор-

розии. В присутствии Fe³⁺ на катодных участках на поверхности металла осаждаются фосфаты железа, образующие непроницаемую защитную пленку:



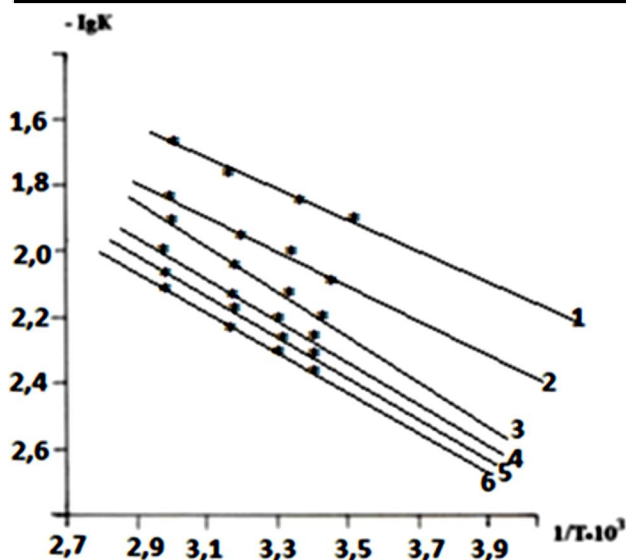
Исследование ингибиторных свойств фосфатной соли ДЭАЭМА показало, что они обладают значительным антикоррозионным действием на углеродистые стали. Выявлена оптимальная концентрация 20 мг/л антикоррозионных добавок. Дальнейшее увеличение концентрации ингибиторов не оказывает существенного влияния на коррозионно-электро-химическое поведение Ст.3.

Результаты расчетов значений скорости коррозии коэффициента торможения и величины защитного эффекта приведены в табл. 2. Как видно из таблицы наиболее значительные результаты получены в присутствии ингибиторов. Величина степени защиты изменяется в пределах от 86% до 93%. Данные этой таблицы также показывают, что при небольших концентрациях примененные соединения проявляет ингибирующие свойства. Защитный эффект ингибиторов растет с увеличением их концентрации, а также с повышением кислотности среды.

Причем при одних и тех же условиях большой защитный эффект наблюдается для ингибитора, имеющего более длинный углеводородный радикал в составе своей молекулы.

Кроме того, молекулы фосфат диэтиламиноэтилметакрилата (ДЭАЭМА) имеют большой объём и высокую молекулярную массу и поэтому при адсорбции на поверхности защищаемого металла они образуют поверхностный слой за счет меньшего числа молекул по сравнению с ингибирующими системами на основе других алифатических аминов.

Известно, что торможение кислотной коррозии металлов органическими соединениями преимущественно обусловлено экранированием поверхности и активационным фактором (повышением энергии активации коррозионного процесса в присутствии ингибиторов по отношению к фону). Для расчета энергии активации строили графики зависимости lgK-1/T.

Рис.1. Зависимость $\lg K$ от обратной температуры.

1- Фон; 2- $C_{\text{инг}} = 1,0$ моль/л; 3- $C_{\text{инг}} = 1,25$ моль/л;
4 - $C_{\text{инг}} = 2,5$ моль/л; 5 - $C_{\text{инг}} = 5,0$ моль/л; 6 - $C_{\text{инг}} = 10,0$ моль/л.

По графику определяли тангенс угла наклона прямой и значение эффективной энергии активации рассчитывали по формуле:

$$W = 2,3R \cdot \text{tg}\alpha.$$

По графику (рис. 1) зная $\lg K$ и тангенс

угла наклона $\text{tg}\alpha$ (угловой коэффициент) прямой, находили W . Значение энергии активации в зависимости от температуры процесса ($25 \div 50$ °C) находится в пределах $28,5 \div 47,8$ кДж/моль.

Заключение

Сопоставляя результаты емкостных и температурно-кинетических измерений с данными гравиметрии, можно констатировать, что низкие значения K в первой концентрационной области добавки связаны с малой их кроющей способностью и возможностью влияния на энергию активации и кинетику коррозионного процесса. Увеличение концентрации добавки приводит к росту их ингибирующего свойства.

Проведенные исследования по коррозии Ст.3 в растворах в присутствии ингибиторов содержащих amino- и фосфатные группы, показали их высокую эффективность. Лучшим ингибитором коррозии Ст.3 в изученных условиях признан, в ряду алкиламинов, фосфат диэтилминоэтилметакрилат, 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 изученными аминами.

REFERENCES

1. Kuznetsov YU.M. Inhibitory korrozii v konversionnykh pokrytiyakh [Corrosion inhibitors in conversion coatings Metal protection]. *Zashchita metallov*, 2001, vol. 37, no. 2, pp. 119-125.
2. Oserbayeva A.K., Kholikov A.ZH., Akbarov KH.I. Zashchitnyye svoystva ingibitorov, sodержashchikh amino i fosfatnyye gruppy [The protective properties of inhibitors containing amino and phosphate groups]. *Kompozitsionnyye materialy*, 2012, no. 3, pp. 7-10.
3. Oserbayeva A.K., Kalyadin V.G., Akbarov KH.I. Zashchitnyye svoystva ingibitorov korrozii stali sodержashchikh amino-i fosfatnyye gruppy [Protective properties of corrosion inhibitors of steel containing amino and phosphate groups]. *Uzbekskiy khimicheskiy zhurnal*, 2013, no. 2, pp. 34-36.
4. Gafurov P.P., Kudryavtseva JI.A., Polvonyak V.K., Bystrova O.N. Analiz zashchitnykh svoystv azot-fosforsodержashchikh ingibitorov korrozii stali [Analysis of the protective properties of nitrogen-phosphorus-containing steel corrosion inhibitors]. *Praktika protivokorrozionnoy zashchity*, 2001, no. 4, pp. 14-17.
5. Vigdorovich V.I. Sinyutina S.Ye. Universal'nyy ingibitor korrozii i navodorazhivaniya uglerodisty stali St.3. v sredakh, sodержashchikh H_2S i CO_2 [Universal inhibitor of corrosion and hydrogen absorption of carbon steel Art. 3. in environments containing H_2S and CO_2]. *Vestnik TGTU*, 2008, vol. 14, no. 1, pp. 128-139.
6. Khaled K.F. Theoretical study of the structural effects of polymethylene amineson corrosion inhibition of iron in acid solutions. *Electrochimica Acta*, 2005, no. 2, pp. 36-38.