

На правах рукописи



МИРАКЯН СЕРГЕЙ МАРТУНОВИЧ

**ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ НЕКОТОРЫХ
КАРБО- И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Специальность 02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа – 2018

Работа выполнена на кафедрах «Общая, аналитическая и прикладная химия» и «Технология нефтяного аппаратостроения» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Научный руководитель доктор технических наук, доцент
Латыпов Олег Ренатович

Официальные оппоненты: **Бадикова Альбина Дарисовна**
доктор технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» / кафедра «Аналитическая химия», профессор

Гончарова Ольга Александровна
кандидат химических наук,
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН / лаборатория окисления и пассивации металлов и сплавов, старший научный сотрудник

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет» (г. Тольятти)

Защита состоится « 24 » мая 2018 года в 16.00 на заседании диссертационного совета Д 212.289.01 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат диссертации разослан « ____ » апреля 2018 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Сыркин Алик Михайлович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследований

Практически все технологические процессы переработки углеводородного сырья и нефтехимического производства требуют постоянного температурного режима. Поэтому система водооборотного снабжения на нефтехимических предприятиях является одним из главных элементов технологического процесса. Высокая агрессивность технологической среды в системах водооборотного снабжения связана с присутствием в ней растворенных газов (H_2 , CO_2 и O_2), механических примесей, ионов солей (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , Cl), а также микроорганизмов и их продуктов жизнедеятельности, вызывающих активную коррозию металла оборудования водооборотных систем, солеотложение и их биообрастание. Поэтому разработка современных методов защиты от коррозии водооборотных систем нефтехимических предприятий является одной из важнейших проблем отрасли.

Наиболее эффективным и экономичным методом защиты от коррозии водооборотных систем является реагентная подготовка воды (ингибиторная защита). Применение реагентной обработки на нефтехимических предприятиях даёт следующие преимущества: повышение ресурса эксплуатации нефтехимического оборудования; непрерывность технологических процессов; улучшение теплообмена и гидродинамики за счёт уменьшения биообрастания, отложения солей жёсткости и продуктов коррозии; увеличение срока пробега технологического оборудования. Однако одновременное применение разнородных реагентов (ингибиторов коррозии и солеотложения, биоцидов) может вызвать их частичную нейтрализацию и образование новых коррозионных компонентов, способствующих развитию локальной коррозии оборудования. Преимущественным направлением совершенствования реагентной обработки является разработка комплексных реагентов, включающих в себя ингибиторы коррозии углеродистых сталей и биоциды. Обработка технологического оборудования водооборотных систем нефтехимических предприятий комплексными реагентами позволяет полностью исключить общую и локальную

коррозию, а также предотвратить биокоррозию и биообрастание теплообменного оборудования.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют формуле специальности 02.00.13: получение функциональных производных углеводов на основе соединений нефти окислением, гидратацией, дегидрированием, галогенированием, нитрованием, сульфированием, сульфатированием, сульфохлорированием и др. (п. 3); мероприятия по охране окружающей среды в процессах нефтехимии (п. 5).

Степень разработанности темы

К моменту начала работы над диссертацией в российских и зарубежных периодических изданиях и монографиях присутствовали сведения о применении ингибиторов коррозии на основе карбо- и гетероциклических соединений. Однако данные о применении комплексных реагентов, включающих в себя ингибиторы коррозии углеродистых сталей и биоциды на основе гетероциклических соединений, отсутствовали. Таким образом, тема исследования была практически неразработанной.

Цель работы

Создание комплексных реагентов нового поколения на основе некоторых гетеро- и карбоциклических соединений для обеспечения безопасной эксплуатации оборудования систем водооборотного снабжения на нефтехимических предприятиях.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**.

1 Анализ и обобщение мирового опыта применения гетеро- и карбоциклических соединений в качестве ингибиторов коррозии для оборудования систем водооборотного снабжения на нефтехимических предприятиях.

2 Обоснование выбора известных расчетных и экспериментальных методов коррозионных исследований для оценки активности ингибиторов

электрохимической и биологической коррозии на основе некоторых карбо- и гетероциклических соединений.

3 Анализ результатов проведенных исследований и разработка способа определения адсорбционной способности синтезированных соединений на металлической поверхности на основе электрохимических методов коррозионных испытаний, обеспечивающих высокую достоверность получаемых результатов.

4 Использование расчетных и эмпирических методов оценки основных квантово-химических параметров с целью определения ингибирующей способности синтезированных соединений.

5 Определение характера воздействия карбо- и гетероциклических соединений на жизнедеятельность микроорганизмов.

6 Разработка состава эффективного комплексного ингибитора коррозии на основе карбо- и гетероциклических соединений для уменьшения скорости коррозии углеродистых сталей.

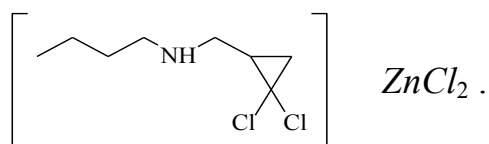
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №15-13-10034).

Научная новизна

1 Улучшены методы получения полифункциональных *гем*-дихлорциклопропанов и 1,3-диоксацикланов. Синтезирован ряд вторичных и третичных аминов, амидов, уретанов и мочевины, содержащих приведенные карбо- и гетероциклические фрагменты. Определены условия, обеспечивающие высокий выход и селективность образования целевых соединений.

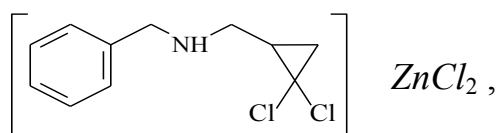
2 Выявлено смещение электродного потенциала металла в катодном направлении в присутствии синтезированных соединений, содержащих 2,2-диметил-*гем*-дихлорциклопропановый фрагмент, что способствует электрохимической поляризации металлической поверхности и значительному росту поляризационного сопротивления, выраженному в адсорбционном воздействии на поверхность стали и инверсионном изменении характера реакции катодного выделения водорода.

3 Установлено, что наивысшую степень защиты проявил ингибитор **МС-2**, разработанный на основе N-[(2,2-дихлорциклопропил)метил]бутан-1-амина, при концентрации основного вещества 0,1 г/л в комплексе с солью переходного металла.



С ростом концентрации реагента степень защиты увеличивается (более 90 %), не проходя экстремума, что определяет его высокие технологические свойства в оборотных и сточных водах нефтехимических предприятий.

4 Показано, что разработанный ингибитор **МС-1**



имеет высокие биоцидные свойства в оборотной воде нефтехимического предприятия: снижает рост аэробных микроорганизмов на 4 порядка и полностью исключает рост микрогрибов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в научном обосновании возможности применения некоторых синтезированных¹ карбо- и гетероциклических соединений в качестве основы высокоэффективных ингибиторов коррозии оборудования, выполненного из углеродистых сталей.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1 Разработан способ определения адсорбционной способности синтезированных соединений на металлической поверхности на основе электрохимических методов коррозионных испытаний, обеспечивающий высокую достоверность получаемых результатов.

¹ Выражаем признательность и благодарность члену корр. АН РБ С.С. Злотскому за постоянное внимание, интерес и помощь в работе.

2 Представлены два состава комплексных реагентов для уменьшения скорости коррозии углеродистых сталей в средах нефтехимических предприятий и для снижения опасности биокоррозии и биообрастания.

Методология и методы исследований

Методология исследований заключалась в поэтапном изучении активности синтезированных карбо- и гетероциклических соединений в отношении ингибирования коррозионных процессов на поверхности углеродистых сталей в широком диапазоне pH (от 0 до 7). При этом применялись следующие методы: разработанный при участии автора способ определения адсорбционной способности синтезированных соединений на металлической поверхности на основе электрохимических методов коррозионных испытаний; стандартные методы измерения электрохимических параметров технологических жидкостей; усовершенствованные автором методы гравиметрических и потенциодинамических испытаний ингибиторов коррозии; методы определения микробиологической зараженности технологической среды.

Положения, выносимые на защиту

1 Научное обоснование возможности и перспективности применения некоторых карбо- и гетероциклических соединений в качестве ингибиторов коррозии углеродистых сталей в технологических средах нефтехимических предприятий.

2 Обоснование корректности предлагаемых в работе расчетных методов определения адсорбционной способности синтезированных соединений на металлической поверхности.

3 Доказательство эффективности некоторых карбо- и гетероциклических соединений в качестве эффективных биоцидов.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов работы обеспечивалась применением широко апробированных, а также оригинальных методов и методик экспериментальных исследований, осуществленных на оборудовании, прошедшем государственную поверку. Перед построением графических зависимостей все экспериментальные

данные обрабатывались с использованием подходов теории ошибок эксперимента и математической статистики.

Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на: международной научно-практической конференции молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники» (г. Уфа, 2015 г., 2017 г.); VIII международной школе-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании» (г. Уфа, 2015 г.); II Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: Химические науки» (г. Уфа, 2016 г.); международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка – 2017» (г. Уфа, 2017 г.); VII международной научно-практической конференции «Практические аспекты нефтепромысловой химии» (г. Уфа, 2017 г.); 68-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (г. Уфа, 2017 г.).

Публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 12 научных трудах, в том числе 4 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки РФ.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованных источников, включающего 102 наименования, приложений; изложена на 126 страницах машинописного текста, включает 37 рисунков, и 15 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приведена общая характеристика диссертации, сформулированы цель и задачи исследований, научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** проведен анализ литературных данных о механизмах коррозии технологического оборудования, выполненного из углеродистых сталей,

а также об опыте применения органических ингибиторов коррозии в водооборотных системах нефтехимических предприятий.

В нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности наибольшую коррозионную опасность для металлической поверхности технологического оборудования, выполненного из углеродистых сталей, представляют оборотные и сточные воды открытых систем водоснабжения.

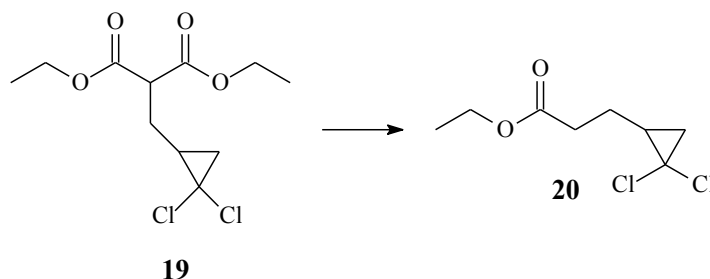
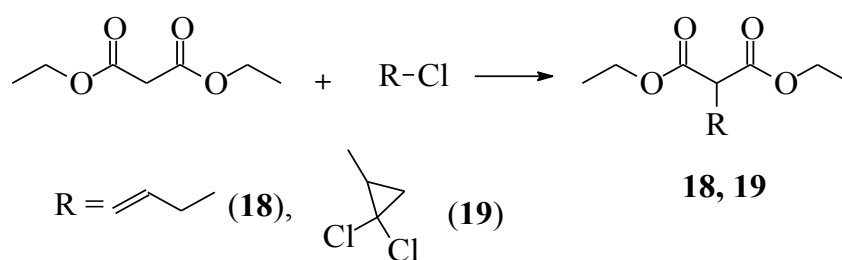
Наиболее эффективным способом защиты оборудования от коррозии является ингибиторная защита – введение в среду реагентов, уменьшающих скорость коррозии. Использование органических ингибиторов коррозии, производство которых базируется на доступных продуктах нефтехимии, в настоящее время является важным этапом развития нефтехимической отрасли, так как кроме повышения надежности работы нефтехимического оборудования реализуется задача по утилизации отходов нефтехимических производств.

Во **второй главе** приведены результаты определения активности ингибиторов электрохимической и биологической коррозии на основе некоторых синтезированных² карбо- и гетероциклических соединений.

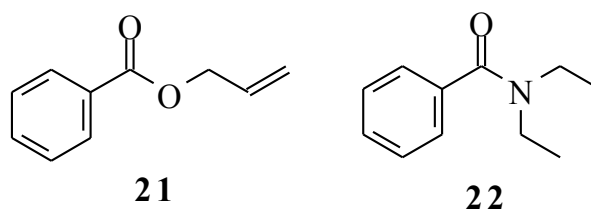
Известно, что соединения, в молекулах которых присутствуют *гем*-дихлорциклопропановые и циклоацетальные фрагменты, обладают способностью тормозить электрохимическую коррозию металлов. В работе оценивали эффективность ингибирующего действия в различных средах простейших производных *гем*-дихлорциклопропанов и 1,3-диоксоланов – вторичных и третичных аминов, уретанов и мочевины. Эти соединения легко доступны на базе соответствующих промышленных хлорметил- и оксиметил-*гем*-дихлорциклопропанов.

Вторичные и третичные амины, содержащие *гем*-дихлорциклопропановый или 1,3-диоксолановый фрагменты **1-8, 10**, получали алкилированием соответствующих аминов (первичные или вторичные) хлорметилпроизводными в среде ДМСО. Физико-химические характеристики полученных соединений соответствуют литературным данным.

² Выражаем благодарность к.х.н., доценту Г.З. Раскильдиной за помощь в синтезе реагентов.



Соединения **21**, **22** были получены у фирмы производителя *Sigma-Aldrich*



Оборотные и сточные воды нефтехимических предприятий характеризуются содержанием в них огромного количества ионов солей. К тому же возможно резкое подкисление технологической среды (значения *pH* могут достигать 4 - 5), которое может быть вызвано проникновением продуктов переработки в оборудование водооборотных систем. В связи с этим, оценивали степень защиты синтезированных соединений **1** – **22** к развитию электрохимической кислотной коррозии углеродистых сталей методом поляризационного сопротивления. Определяли скорость коррозии образцов из стали 20 (ГОСТ 1050-2013) в не ингибированных и ингибированных растворах 1М *HCl* (*pH* = 0) с помощью индикатора коррозии «Монитор – 2М». Синтезированные соединения **1** – **22** добавляли в испытуемый раствор с массовыми концентрациями действующего вещества 0,05 и 0,1 г/л. В таблице 1 представлены результаты испытаний образцов из стали 20 в 1М растворе *HCl* (*pH* = 0) с добавлением синтезированных соединений (**2**, **3**, **4**, **9**, **13**, **16** и **22**) в

концентрациях 0,05 и 0,1 г/л, показавших удовлетворительную степень защиты (более 50 %).

Таблица 1 – Результаты испытаний образцов из стали 20 в 1М растворе *HCl* (*pH* = 0) с добавлением синтезированных соединений

№ соединения	Концентрация вещества, г/л	Скорость коррозии, мм/год	Коэффициент торможения	Степень защиты, %
без ингибитора	0,00	2,54	–	–
2	0,05	0,91	2,79	64
	0,10	0,55	4,62	78
3	0,05	0,83	3,06	67
	0,10	0,53	4,79	79
4	0,05	1,38	1,84	46
	0,10	1,11	2,29	56
9	0,05	1,11	2,29	56
	0,10	1,01	2,51	60
13	0,05	1,36	1,87	47
	0,10	1,13	2,25	56
16	0,05	1,25	2,03	51
	0,10	0,87	2,92	66
22	0,05	1,36	1,87	47
	0,10	1,22	2,08	52

На поверхности образцов в присутствии некоторых соединений заметны следы продуктов коррозии, что свидетельствуют об образовании защитной пленки за счет адсорбции исследуемых соединений.

Для исследования процесса поляризации металлической поверхности в присутствии ингибиторов коррозии проводили потенциодинамические исследования образцов из стали 20 в растворе 1М *HCl* (1 моль/л) при перенапряжениях ± 200 мВ относительно стационарного потенциала стали с соединениями **2**, **3**, **4**, **9**, **13**, **16** и **22** при их массовой концентрации в объеме раствора 0,1 г/л. Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата «*IPC-ProM*». Поляризацию осуществляли последовательно в катодную и анодную область.

Результаты потенциодинамических испытаний показали, что присутствие большинства исследуемых веществ уменьшает катодные токи, следовательно, замедляется преимущественно катодная реакция восстановления водорода. Это можно объяснить тем, что в соляной кислоте возможно протонирование молекул

исследованных веществ, что должно способствовать замедлению катодной реакции. Наличие синтезированных соединений в растворе способствовало смещению стационарного потенциала, что способствовало усилению поляризации.

Для определения способности веществ ингибировать коррозионный процесс на поверхности металла проводили исследования при низких перенапряжениях (± 10 мВ от значения стационарного потенциала). После проведения экстраполяции поляризационных кривых, рассчитали эффективность снижения плотности коррозионного тока в присутствии исследуемых соединений. Параметры поляризационных кривых для образца из стали 20 в растворе 1М *HCl* без соединения и с добавлением 0,1 г/л соединений **2, 3, 4, 9, 13, 16** и **22**, а также степени их защиты показаны в таблице 2.

Таблица 2 – Параметры поляризационных кривых для образца из стали 20 в растворе 1М *HCl* без соединения и с добавлением 0,1 г/л соединений **2, 3, 4, 9, 13, 16** и **22**

№ соединения	Коэффициенты уравнения Тафеля				Стационарный потенциал, мВ	Плотность тока, А/м ²	Скорость коррозии, мм/год	Степень защиты, %
	a_a	b_a	a_k	b_k				
без ингибитора	-0,280	-0,325	-0,398	-0,135	- 335	2,14	2,483	-
2	-0,255	-0,470	-0,365	-0,048	- 300	0,45	0,528	79
3	-0,310	-0,131	-0,340	-0,001	- 335	0,43	0,497	80
4	-0,341	-0,105	-0,369	-0,004	- 355	0,59	0,685	72
9	-0,325	-0,102	-0,352	-0,007	- 337	0,72	0,842	66
13	-0,303	-0,153	-0,346	-0,009	- 321	0,87	1,007	60
16	-0,298	-0,122	-0,330	-0,007	- 313	0,82	0,950	62
22	-0,316	-0,177	-0,359	-0,012	- 336	0,52	0,604	76

Из таблицы 2 видно, что наибольшей эффективностью снижения коррозионного тока на поверхности стального образца при одинаковой концентрации в растворе 1М *HCl* обладает соединение № 3. Следует отметить, что соединения, содержащие 2,2-диметил-гем-дихлорциклопропановую группу, показали наиболее высокие результаты (свыше 70 %).

Далее исследовали адсорбционную активность синтезированных соединений **2, 3, 4, 9, 13, 16** и **22** путем импедансометрии на переменном токе с помощью комплекса потенциостат – импедансометр «*IPC-ProM*» / «*FRA-2*». Определяли сопротивление коррозионному процессу и эквивалентную электрическую схему. Строили годографы импеданса для образцов из стали 20 в растворе 1М *HCl* при массовой концентрации соединений 0,1 г/л. Годографы импеданса для веществ **2, 3, 4, 9, 13, 16** и **22** с концентрацией 0,1 г/л в 1М *HCl* показаны на рисунке 1.

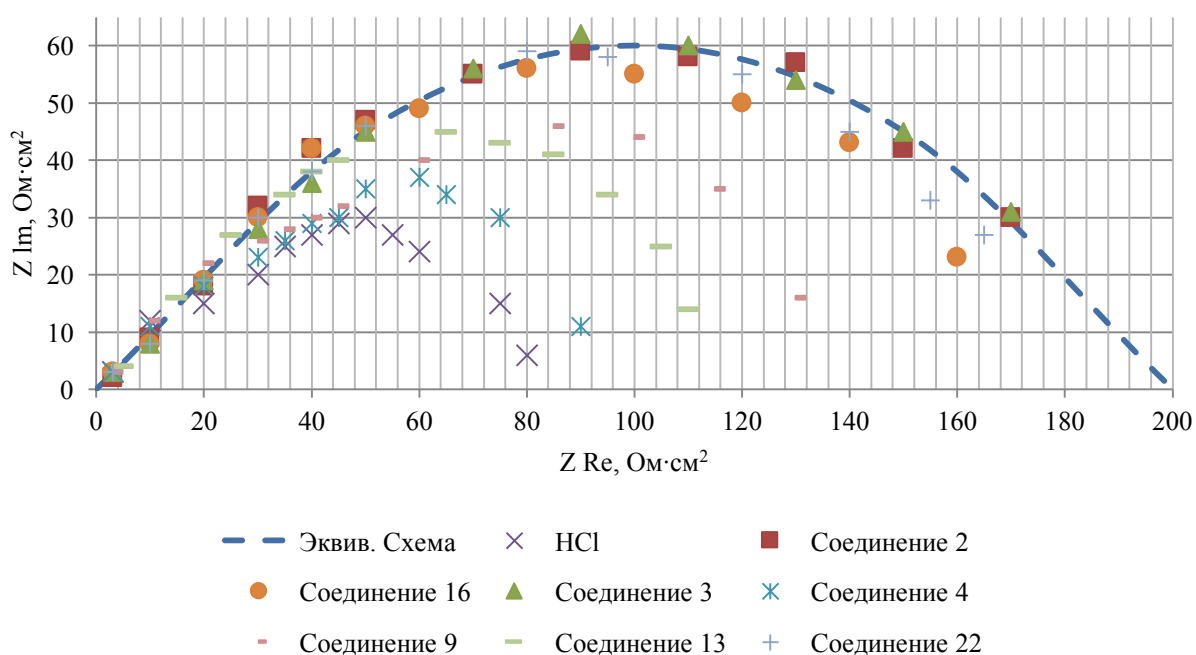


Рисунок 1 – Годографы импеданса для исследуемых веществ **2, 3, 4, 9, 13, 16** и **22** с концентрацией 0,1 г/л в 1М *HCl*

Анализ диаграмм (рисунок 1) показал, что полуокружности зависимости мнимого сопротивления от реального соответствуют эквивалентной цепи, включающей два сопротивления и один элемент с постоянным сдвигом фаз. Результаты аппроксимации экспериментальных данных приведены в таблице 3.

Степень защиты исследуемых соединений (таблица 3) сопоставима с результатами потенциодинамических исследований – наивысшая степень защиты соответствует соединению **3** и достигает 80 %. Присутствие соединений увеличивает сопротивление коррозионному процессу за счет хорошей адсорбции синтезированных соединений на поверхности образцов.

Таблица 3 – Эффективность защиты стали в среде 1М *HCl* с добавлением ряда синтезированных соединений

Соединение	Поляризационное сопротивление $R_{corr}; R_{corr(inh)}$, Ом	Степень защиты Z , %
Без ингибитора	82,8	-
Соединение 2	376,2	78
Соединение 3	397,8	79
Соединение 4	288,3	71
Соединение 9	188,1	56
Соединение 13	174,2	52
Соединение 16	160,5	48
Соединение 22	342,6	76

Для корреляции ингибирующей активности со структурными параметрами соединений был проведен³ расчет квантово-химических индексов. Основные квантово-химические параметры: q_N – заряд на атоме азота (анализ по Малликену), а.е.; Q_N – заряд на атоме азота (NBO анализ), а.е.; ϵ_{HOMO} – энергия верхней занятой молекулярной орбитали, эВ.; ϵ_{LUMO} – энергия нижней вакантной молекулярной орбитали, эВ.; μ – химический потенциал, эВ. $\mu = -(\epsilon_{HOMO} + \epsilon_{LUMO})/2$.; η – жесткость по Пирсону, эВ. $\eta = (\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO})/2$.; W – глобальный индекс электрофильности, эВ. $W = \mu^2/2\eta$.

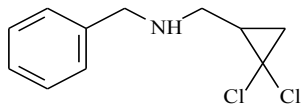
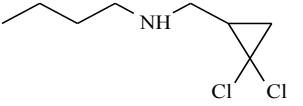
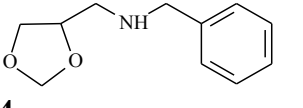
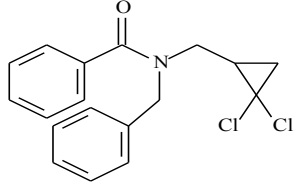
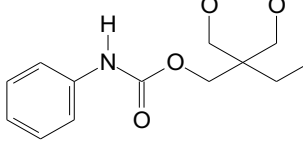
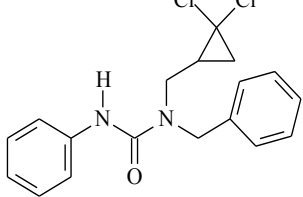
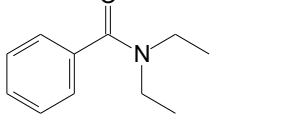
Полученные в результате расчета программы PC GAMESS 7.15 в приближении B3LYP/6-31G (d,p) параметры приведены в таблице 4 и дополнены экспериментально определенной степенью защиты от коррозии ($Z_{эксп.}$, %).

Лучшую корреляционную зависимость показала величина $Z_{эксп.}$ в данном ряду параметров от энергии верхней занятой молекулярной орбитали – ϵ_{HOMO} . Найденное корреляционное уравнение имеет вид

$$Z_{расч.} = f(\epsilon_{HOMO}) = (-3009 \pm 200) - (478 \pm 50) \times \epsilon_{HOMO}.$$

³ Выражаем благодарность проф. С.Л. Хурсану за помощь в выполнении расчетов.

Таблица 4 – Квантово-химические индексы некоторых азотсодержащих соединений и их степени защиты от коррозии

Соединение	q_N	Q_N	$\epsilon_{НОМО}$	ϵ_{LUMO}	μ	η	W	Степень защиты	
								Z эсп., %	Z расч., % $f(\epsilon_{НОМО})$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2 	-0,380	-0,653	-6,398	-0,539	3,469	2,930	2,053	78%	77%
3 	-0,389	-0,661	-6,425	-0,356	3,391	3,035	1,894	79%	74%
4 	-0,385	-0,670	-6,189	-0,394	3,292	2,898	1,869	56%	55%
9 	-0,403	-0,403	-6,860	-1,098	3,979	2,881	2,747	60%	63%
13 	-0,473	-0,616	-6,256	-0,405	3,331	2,926	1,896	56%	60%
16 	-0,490	-0,628	-6,052	-0,897	3,475	2,342	2,577	66%	70%
22 	-0,380	-0,490	-6,604	-0,797	3,701	2,904	2,358	52%	50%

Далее определяли степени защиты стали в минерализованных водных средах с добавлением исследуемых соединений. Испытания проводили в модельном растворе № 2 (ГОСТ 9.502-82), имитирующем оборотную воду большинства нефтехимических предприятий. Испытания проводили при различных значениях pH – в модельном растворе № 2 с $pH = 7$ и в модельном растворе № 2, подкисленном HCl , с $pH = 4$ и $pH = 0$. Скорость коррозии образцов из стали 20 определяли методом поляризационного сопротивления. В подготовленный модельный раствор дозировали 0,1 г/л соединений **2**, **3**, **4** и **22**. Результаты испытания представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты испытания синтезированных соединений в модельном растворе № 2 (ГОСТ 9.502-82), при различных значениях pH

№ соединения	Концентрация исследуемого соединения, г/л	Скорость коррозии, мм/год			Степень защиты, %		
		$pH = 0$	$pH = 4$	$pH = 7$	$pH = 0$	$pH = 4$	$pH = 7$
контроль	0,00	2,68	0,84	0,46	-	-	-
2	0,10	0,78	0,32	0,22	71	62	52
3	0,10	0,55	0,22	0,14	79	74	70
4	0,10	1,52	0,35	0,32	43	58	30
22	0,10	0,96	0,41	0,33	64	52	28

Согласно таблице 5, степень защиты стали исследуемыми соединениями при повышении значений pH снижается, что подтверждает наше предположение о хорошей адсорбции соединений на металлической поверхности в кислых растворах, т.е. данные классы соединений могут выступать в качестве пленкообразующего кислотного ингибитора коррозии. Однако при более высоких значениях pH образующиеся продукты коррозии на поверхности стальных образцов затрудняют диффузию исследуемых соединений к поверхности, что значительно уменьшает эффективность их действия.

Соли переходных металлов типа $MeCl_n$ (например, Al , Zn , Co или Ni) значительно уменьшают скорость коррозии углеродистой стали в нейтральных минерализованных растворах. Эффективная концентрация солей переходных металлов в растворе ингибитора обычно варьируется от 1 до 10 %. В качестве соли переходного металла был выбран хлористый цинк $ZnCl_2$. С целью

определения эффективной концентрации $ZnCl_2$ провели измерения скорости коррозии стали 20 методом поляризационного сопротивления в модельном растворе № 2 с разными значениями pH . Концентрация смеси растворителя и $ZnCl_2$ в исследуемом растворе составляла 0,1 г/л. Результаты испытаний приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Скорость коррозии стали 20 в модельном растворе № 2 (ГОСТ 9.502-82) в присутствии $ZnCl_2$

Доля $ZnCl_2$ в смеси с растворителем, %	Скорость коррозии, мм/год		
	$pH = 0$	$pH = 4$	$pH = 7$
0	2,65	0,86	0,51
1	2,59	0,71	0,28
2	2,49	0,58	0,19
3	2,33	0,51	0,13
5	2,25	0,30	0,08
10	2,44	0,41	0,11

Из таблицы 6 видно, что в кислых растворах хлористый цинк не оказывает необходимого ингибирующего эффекта. Однако, при $pH = 7$ и при концентрации $ZnCl_2$ в смеси с растворителем, равной 5 % скорость коррозии становится допустимой для нефтегазового оборудования, выполненного из углеродистой стали (не превышает 0,1 мм/год).

Зависимость скорости коррозии металла от концентрации $ZnCl_2$ при любых значениях pH носит экстремальный характер – при увеличении концентрации повышается содержание ионов хлора, что способствует более высокой скорости коррозии углеродистой стали. Регрессионный анализ экспериментальных данных для значений скорости коррозии при $pH = 7$ показал, что наиболее эффективная концентрация $ZnCl_2$ находится в интервале от 6 до 7 % (рисунок 2).

В качестве основы ингибитора коррозии использовали наиболее эффективные соединения 2, 3, 4 и 22. Разработанный ингибитор кислотной коррозии для углеродистых сталей в минерализованных средах имеет следующий состав (в % масс.): основное вещество – 50; $ZnCl_2$ – 7; растворитель (диоксан или этиловый спирт) – 23; комплексообразователь ОП-7 – 10; вода – 10.

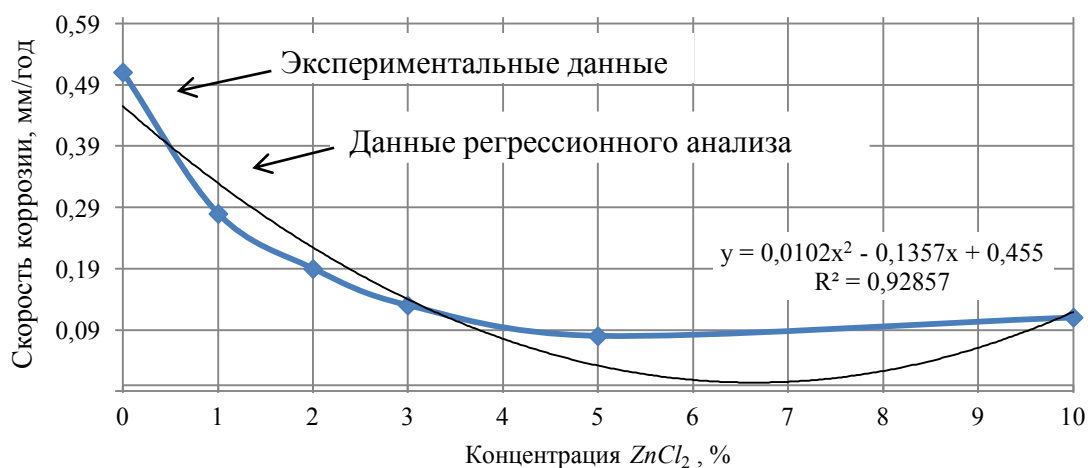


Рисунок 2 – Зависимость скорости коррозии стали 20 от концентрации $ZnCl_2$ в модельном растворе при $pH = 7$

Для оценки защитного действия разработанных ингибиторов проводили гравиметрические испытания образцов из стали 20. Исследуемыми средами являлись модельный раствор № 2, подкисленный соляной кислотой до необходимых значений pH , и вода оборотного цикла водоблока № 4 филиала ОАО АНК «Башнефть» ОАО «Башнефть-Новоил» ($pH = 6,7$). Скорость коррозии рассчитывали как среднеарифметическое результатов испытаний всех образцов, допустимое расхождение между которыми не превышало 3 % (с 95 %-ной доверительной вероятностью). В таблице 7 приведены результаты гравиметрических испытаний.

Таблица 7 – Результаты гравиметрических испытаний по определению скорости коррозии в различных средах

№ соединения	Концентрация исследуемого соединения, г/л	Скорость коррозии, мм/год (степень защиты, %)			
		модельный раствор №2			оборотная вода
		$pH = 0$	$pH = 4$	$pH = 7$	$pH = 6,7$
контроль	0,0	2,41	0,75	0,42	0,58
2	0,1	0,53 (78%)	0,15 (81%)	0,07 (83%)	0,06 (90%)
3	0,1	0,36 (85%)	0,12 (84%)	0,06 (86%)	0,05 (91%)
4	0,1	1,18 (51%)	0,25 (67%)	0,12 (71%)	0,14 (76%)
22	0,1	0,53 (78%)	0,19 (75%)	0,11 (74%)	0,11 (81%)

Согласно результатам испытаний ингибиторов коррозии (таблица 7) можно установить, что добавление $ZnCl_2$ к основным веществам существенно повысило их эффективность в нейтральных и слабокислых минерализованных растворах (для соединения **3** в нейтральной среде – в 1,2 раза).

Далее определяли биоцидную эффективность соединений **2** – **4**, **22** с использованием слайд – тестов «*Easicult Combi*». Исследования проводили в воде оборотного цикла водоблока № 4 филиала ОАО АНК «Башнефть» - ОАО «Башнефть-Новыйл» и в модельном растворе № 2. Результаты испытаний предоставлены на рисунке 3.

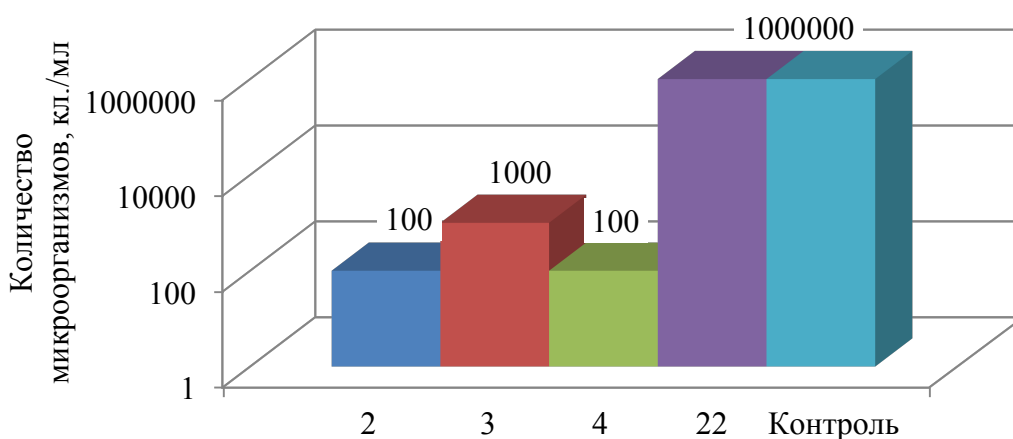
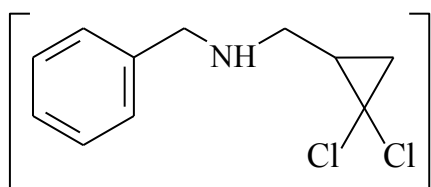


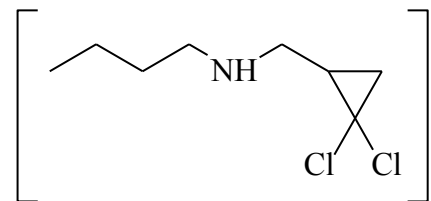
Рисунок 3 – Количество аэробных микроорганизмов на слайд–тесте, в зависимости от применяемого соединения

Из рисунка 3 видно, что амины **2** – **4** обладают бактерицидным действием, что объясняет высокий защитный эффект в оборотной воде после проведения гравиметрических испытаний, а соединение **22** не подавляет жизнедеятельность аэробных бактерий. Кроме этого отмечено, что добавление исследуемых соединений полностью предотвращает рост микрогрибов и дрожжей.

Таким образом, исследования показали высокую ингибирующую способность вторичных аминов, содержащих 2,2-диметил-гем-дихлорциклопропановый фрагмент в минерализованных кислых средах. На основе соединений **2** и **3** были разработаны комплексные ингибиторы, которым были присвоены рабочие названия **МС-1** и **МС-2** соответственно.



$ZnCl_2$, Комплексный ингибитор - биоцид **МС-1**



$ZnCl_2$, Комплексный ингибитор **МС-2**

Сравнительные испытания разработанных ингибиторов с известным ингибитором ИНК-1 (М) показали высокую сопоставимость результатов испытаний в оборотной воде водоблока № 4 филиала ОАО АНК «Башнефть» - ОАО «Башнефть-Новойл» (таблица 8).

Таблица 8 – Результаты испытаний ингибиторов коррозии в оборотной воде водоблока № 4 филиала ОАО АНК «Башнефть» - ОАО «Башнефть-Новойл» ($pH = 6,8$)

Ингибитор коррозии	Концентрация реагента, г/л	Скорость коррозии, мм/год	Степень защиты, %
контроль	0,0	0,52	-
ИНК-1 (М)	0,1	0,05	90
МС-1	0,1	0,07	87
МС-2	0,1	0,04	92

Согласно таблице 8, степень защиты ингибитора **МС-2** превосходит степень защиты ингибитора ИНК-1. Это может быть вызвано наличием более плотной защитной пленки на поверхности металла. Высокие биоцидные свойства соединения, входящего в состав ингибитора **МС-1**, компенсируют сравнительно низкую степень защиты от коррозии, однако она все же превышает 80 %, т.е. ингибитор является эффективным для данного типа коррозионной среды.

Таким образом, разработанные ингибиторы **МС-1** и **МС-2** рекомендуются к применению в оборотных и сточных водах нефтехимических предприятий для защиты оборудования, выполненного из углеродистой стали:

Ингибитор коррозии-биоцид **МС-1** для оборотных вод с повышенным содержанием аэробных микроорганизмов;

Ингибитор коррозии **МС-2** для оборотных вод с повышенной коррозионной агрессивностью.

В третьей главе приведено описание способов получения исследованных соединений, расчета их структурных параметров и методов проведения коррозионных исследований.

ВЫВОДЫ

1 С выходами близкими к количественным получены вторичные и третичные амины, амиды, уретаны и мочевины, содержащие *гем*-дихлорциклопропановый и 1,3-диоксоциклановый фрагменты. Найдено, что использование полярных растворителей позволяет на 5-15 % повысить выход целевых полифункциональных карбо- и гетероциклов.

2 На основании результатов расчетных и экспериментальных методов коррозионных исследований показано, что синтезированные карбо- и гетероциклические соединения **2**, **3**, **4**, **9**, **13**, **16** и **22** обладают удовлетворительной степенью защиты, превышающей 50 %. Синтезированное соединение **3**, содержащие 2,2-диметил-*гем*-дихлорциклопропановый фрагмент способствуют уменьшению кислотной коррозии углеродистой стали почти в 5 раз.

3 Потенциодинамические методы исследования синтезированных соединений показали, что большинство из них обладает способностью поляризовать металлическую поверхность, что существенно снижает ток коррозии. Выявлено высокое поляризационное сопротивление соединений **2**, **3** и **22** в кислой среде (вплоть до 400 Ом), что обнаруживает высокую адсорбцию этих соединений на поверхности металла.

4 Расчет квантово-химических индексов синтезированных соединений позволил установить достоверную корреляцию степени защиты металла, рядом

изученных органических соединений, с энергией верхней занятой молекулярной орбитали – $\epsilon_{\text{НОМО}}$.

5 Определено влияние синтезированных карбо- и гетероциклических соединений на рост и размножение бактерий, плесневых грибов и дрожжей, как правило присутствующих в водооборотных средах нефтехимических предприятий. Доказано, что соединения **2** и **3** (в концентрации 0,1 г/л) снижают количество микроорганизмов в изученной среде до 10^2 кл./мл, т.е. на 4 порядка.

6 На основе карбо- и гетероциклических соединений **2** и **3** с солью переходного металла разработаны комплексные ингибиторы коррозии **МС-1** и **МС-2**, снижающие скорость коррозии углеродистых сталей. Сравнение разработанных ингибиторов с известным ингибитором ИНК-1 (М) показало хорошую сопоставимость результатов испытаний в оборотной воде и высокую степень защиты (90 %).

Разработанные ингибиторы МС-1 (ингибитор коррозии-биоцид для оборотных вод с повышенным содержанием аэробных микроорганизмов) и МС-2 (ингибитор коррозии для оборотных вод повышенной коррозионной агрессивности) рекомендуются к применению в оборотных и сточных водах нефтехимических предприятий для защиты оборудования, выполненного из углеродистой стали.

Содержание работы опубликовано в следующих научных трудах:

- в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, выпускаемых в РФ, в соответствии с требованиями ВАК Минобрнауки РФ

1 Миракян, С.М. Производные спиртов и аминов, содержащих циклопропановый и циклоацетальный фрагмент / С. М. Миракян, Е.А. Яковенко, Ю.И. Булатова, В.Ф. Валиев, Ю.Г. Борисова, Н.Н. Михайлова, Г.З. Раскильдина // Башкирский химический журнал. – 2016. – Т. 23. – № 4. – С. 94 - 98.

2 Миракян, С.М. Торможение электрохимической коррозии некоторыми карбо- и гетероциклическими соединениями / С.М. Миракян, О.Р. Латыпов, Д.Е. Бугай, Г.З. Раскильдина, Р.Р. Чанышев, С.С. Злотский // Башкирский химический журнал. – 2017. – Т. 24. – № 1. – С. 15 - 17.

3 Миракян, С.М. Поляризационные исследования ингибирующей эффективности некоторых вторичных аминов / С.М. Миракян, О.Р. Латыпов, Д.Е. Бугай, Г.З. Раскильдина // Башкирский химический журнал. – 2017. – Т. 24. – № 2. – С. 42 - 45.

4 Миракян, С.М. Получение и превращения третичных гидроксиметиламинов, содержащих гем-дихлорциклопропановый и циклоацетальный фрагменты / С.М. Миракян,

Г.З. Раскильдина, В.Ф. Валиев, Р.Р. Чанышев, С.С. Злотский // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. – 2017. – Т. 60. – № 10. – С. 16 - 21.

- в материалах различных научно-технических конференций и семинаров:

5 Миракян, С.М. Применение простых эфиров на основе диоксоланов в качестве ингибиторов коррозии металлов / С.М. Миракян, В.Ф. Валиев, Г.З. Раскильдина // Актуальные проблемы науки и техники - 2015: матер. VIII междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых. – Уфа, 2015. – Т. 2. – С. 145 - 146.

6 Миракян, С.М. Синтез N-бензил-1-(2,2-дихлороциклопропил)-метиламина / С. М. Миракян, В.Ф. Валиев, Р.Р. Мавлеткулова, Г.З. Раскильдина // Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: тез. докл. VIII междунар. школы-конф. для студентов, аспирантов и молодых ученых. – Уфа, 2015. – С. 189.

7 Миракян, С.М. Применение этиловых циклопропанкарбоновых кислот в качестве ингибиторов коррозии металлов / С. М. Миракян, Ю.Г. Борисова, Ю.И. Булатова, Г.З. Раскильдина // Достижения молодых ученых: Химические науки: II Всеросс. молодежная конф. – Уфа, 2016. – С. 68 - 69.

8 Миракян, С.М. Ингибиторная защита углеродистой стали в оборотных и сточных водах нефтехимических предприятий / С.М. Миракян, Е.А. Яковенко, О.Р. Латыпов // Актуальные проблемы науки и техники – 2017: X Междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых. – Уфа: Издательство «Нефтегазовое дело», 2017. – Т. 1. – С. 138 - 140.

9 Миракян, С.М. Ингибирование коррозии углеродистой стали реагентами на основе карбо- и гетероциклических соединений / С. М. Миракян, С. Е. Черепашкин, О.Р. Латыпов, Д. Е. Бугай // Нефтегазопереработка - 2017: матер. Междунар. науч.-практ. конф. – Уфа: Издательство ГУП ИНХП РБ, 2017. – С. 214 - 215.

10 Миракян, С.М. Разработка ингибитора коррозии углеродистых сталей в минерализованных средах / С.М. Миракян, О.Р. Латыпов // Практические аспекты нефтепромышленной химии: тез. докл. VII Междунар. науч.-практ. конф. – Уфа, изд. БашНИПИнефть, 2017. – С. 100 - 101.

11 Миракян, С.М. Органические ингибиторы коррозии нефтепромышленного оборудования на основе циклоацеталей и гем-дихлорциклопропанов / С. М. Миракян, В.Ф. Валиев, А.Р. Хисматуллина, Г.З. Раскильдина // Практические аспекты нефтепромышленной химии: тез. докл. VII Междунар. науч.-практ. конф. – Уфа, изд. БашНИПИнефть, 2017. – С. 108 - 109.

12 Миракян, С.М. Комплексный ингибитор коррозии углеродистой стали в сточных водах нефтехимических предприятий / С. М. Миракян, О.Р. Латыпов // 68-я науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. – Уфа: Издательство УГНТУ, 2017. – Кн.1. – С. 360 - 361.