

В. Н. Гусаков (к.х.н., доц.), Г. З. Раскильдина (д.х.н., проф.), Ю. Г. Борисова (к.х.н., доц.)

ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИНГИБИРОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ КОРРОЗИИ НЕКОТОРЫМИ КАРБО- И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра общей, аналитической и прикладной химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

V. N. Gusakov, Yu. G. Borisova, G. Z. Raskil'dina

PHYSICAL MODELING AND LOCAL CORROSION INHIBITION BY SOME CARBON- AND HETEROCYCLIC COMPOUNDS

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Представлены результаты воздействия солянокислого раствора на сталь марки Ст3 в условиях, моделирующих общую и локальную коррозию. В качестве ингибиторов коррозии испытаны замещенные 1,3-диоксоланы и *гем*-дихлорциклопропаны. Общую коррозию рассчитывали методом Тафеля по току коррозии рабочего электрода. Моделирование и расчет локальной коррозии проводили с помощью анодной поляризации рабочего стального электрода. Электрохимическое моделирование локальной коррозии и измерение защитного эффекта показало, что производные *гем*-дихлорциклопропанов перспективны для модификации технических жидкостей, применяемых для удаления с поверхности сталей солей, цемента и других кислоторастворимых материалов.

Ключевые слова: анодная поляризация электрода; ингибитор коррозии; локальная коррозия; метод Тафеля.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности, номер для публикаций FEUR-2025-0001 «Нефтехимические реагенты, добавки и материалы»

Использование ингибиторов коррозии (ИК) является основным методом защиты от внутренней коррозии трубопроводов. Для количественного определения скорости общей коррозии существует и успешно применяется ряд методик, основанных на гравиметрическом определении потери

Дата поступления 14.12.24

The article describes the effect of hydrochloric acid solution on steel grade St3 under conditions simulating longitudinal and local corrosion. Replaced 1,3-dioxolanes and *gem*-dichlorocyclopropanes are used as corrosion inhibitors. General corrosion is calculated by the Tafel method based on the working electrode corrosion current. Modeling and calculation of local corrosion of industrial enterprises using anodic polarization of the working steel electrode. Electrochemical modeling of local corrosion and measurement of the protective effect showed that *gem*-dichlorocyclopropane derivatives are promising for modifying technical fluids replaced for removing salt, cement and other acid-soluble substances.

Key words: anodic polarization of the electrode; corrosion inhibitor; local corrosion; Tafel method.

The work was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Education and Science of Russia in the field of scientific activity, publication number FEUR-2025-0001 «Petrochemical reagents, additives and materials»

массы образца свидетеля¹ и метод поляризационного сопротивления². Применение этих методик не позволяет определить скорость локальной коррозии (ЛК), главным образом, по причине ограниченного времени экспозиции и низкой воспроизводимости возникновения локальных разрушений на ограниченной площади образца. Для изме-

рения защитного действия ИК по отношению к ЛК требуется специальное оборудование (профилометры, электронные микроскопы) и значительное увеличение времени испытаний^{3, 4}. В то же время, формирование ЛК доказано микроскопическими исследованиями по факту образования коррозионных язв и питтингов⁵⁻⁷, и необходимо торможение этого процесса.

Целью настоящего исследования является расширение ассортимента эффективных действующих веществ для создания ингибиторов кислотной и углекислотной коррозии в условиях, моделирующих общую и локальную коррозию, на основе замещенных циклических ацеталей и *гем*-дихлорциклопропанов

Экспериментальная часть

Тестовые реагенты С1, С3, С5, С6 были получены ранее⁸. Амины С2 и С4 получены избыточным алкилированием аминов С5 и С6 хлористым аллилом по известной методике⁹ (схема 1).

Вольтамперограммы регистрировались на электрохимической станции «CorrTest FRA CS 310» (Wuhan Cortest Instruments Corp., Ltd, Китай) с программным обеспечением CS Studio 6.

Испытания проводились на модельной среде МС-1: кислота соляная концентрации 0.1 моль/дм³.

Измерения проводились в трехэлектродной ячейке, скорость развертки 20 мВ/с. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод, вспомогательным – платиновая пластина. Рабочий электрод цилиндрической формы диаметром 6 мм, изготовлен из стали Ст 3 по ГОСТ 380-94. Расчетный электрохимический эквивалент материала рабочего электрода составляет 29.893 г/экв.

Боковая поверхность цилиндрического рабочего электрода изолирована и запаяна в стекло. Торцевая поверхность электрода шлифована и полирована до шероховатости не более 0.40 мкм.

Перед каждым измерением рабочую поверхность электрода полировали, обезжировали ацетоном, ополаскивали дистиллированной водой, сушили и затем помещали в модельный раствор.

Регистрацию потенциодинамических кривых проводили в статических условиях при 25 °С. Перед проведением измерений электролит продували аргоном для удаления кислорода, электрод выдерживали в растворе в течение 15 мин. Вольтамперограммы каждого раствора регистрировали трижды, сменяя электролит.

Значения потенциала и тока коррозии находили экстраполяцией линейных участков катодной и анодной ветвей потенциодинамической кривой в полулогарифмических координатах. Общую коррозию рассчитывали по току коррозии с учетом площади рабочего электрода¹.

Результаты и обсуждение

Значения общей скорости коррозии Ст3 в модельной среде МС-1 и защитный эффект ИК рассчитаны на основании потенциодинамических кривых (рис. 1).

Наилучший защитный эффект (табл. 1) от общей коррозии в модельной среде МС-1 (0.1М соляная кислота) показали: N-[(2,2-дихлор-1-метилциклопропил)метил]-N-проп-2-ен-1-илбутан-1-амин (С4) и N-[(2,2-дихлор-1-метилциклопропил)метил]бутан-1-амин (С5).

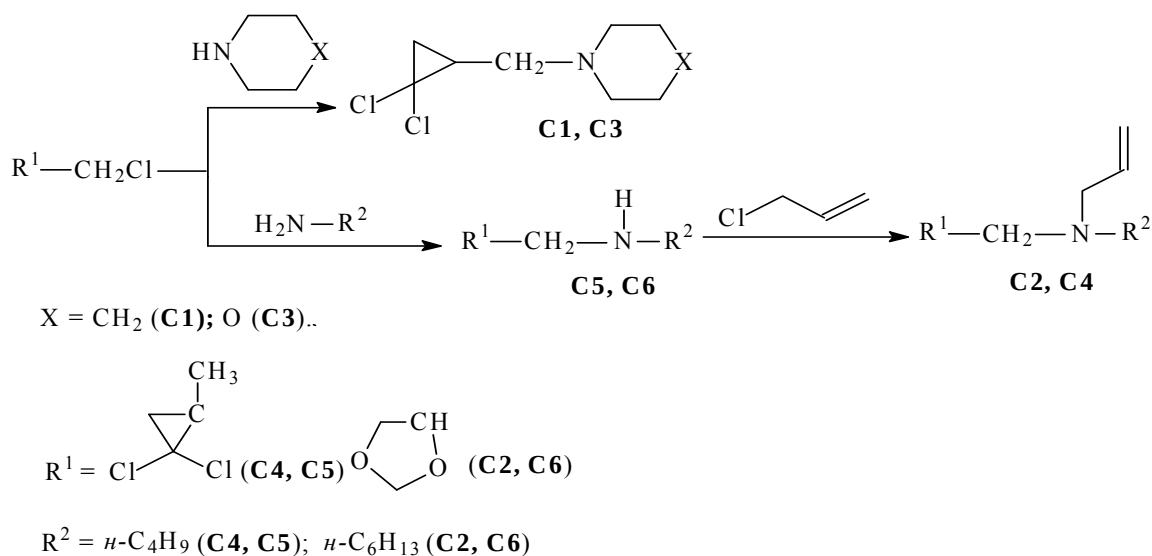


Схема 1

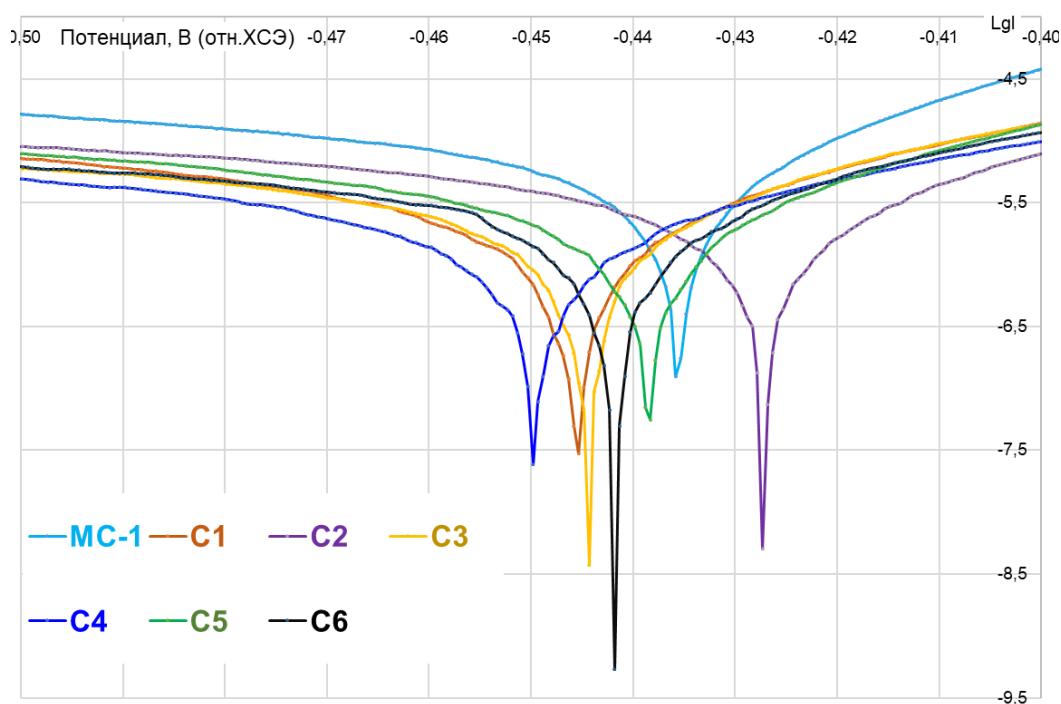


Рис. 1. Потенциодинамические кривые в модельном растворе MC-1

Таблица 1

**Значения общей скорости коррозии Ст3
и защитный эффект реагентов в модельном растворе**

Реагент	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Концентрация, мг/дм ³	130					
Потенциал коррозии, мВ (отн. ХСЭ)	-445	-427	-444	-450	-438	-442
Ток коррозии, мкА	2.29	3.44	2.81	2.81	2.08	3.19
Скорость коррозии, мм/год	0.101	0.151	0.124	0.086	0.091	0.140
Защитный эффект, %	60.4	40.8	51.5	66.1	64.2	45.0

Производные *гем*-дихлорциклопропанов в солянокислом растворе превосходят по защитному эффекту производные 1,3-диоксоланов, для которых в более ранних работах были зафиксирована высокая противокоррозионная эффективность в условиях солевой и уголекислотной коррозии¹⁰. Это связано с известным¹¹ механизмом торможения коррозии для ингибиторов циклоацетального ряда. Адсорбция этих веществ на поверхности металла нелегированных сталей (Ст3) описывается изотермой Фрумкина, что позволяет утверждать о преобладающей физической природе адсорбции. Центрами связывания в молекуле ингибитора служат *p*-электроны кислорода. Углеводородные радикалы в кольце гидрофобизируют поверхность металла. Снижение интенсивности общей коррозии достигается за счет увеличения энергетического барьера разряда ионов водорода.

Способность производных *гем*-дихлорциклопропанов к хемосорбции за счет образования донорно-акцепторной связи с атомами железа обуславливает более высокие значения защитного эффекта в кислотных средах.

Для физического моделирования авторами предложен раствор состава: NaCl – 20.0 г/дм³; NaHCO₃ – 1.0 г/дм³; CaCl₂·2H₂O – 1.2 г/дм³; уксусная кислота – 1.0 г/дм³; Трилон Б – 21.0 г/дм³. Выбранная коррозионная среда обеспечивает воспроизводимость получения скорости ЛК и ее значительное превышение над общей коррозией¹².

Физическое моделирование локальной коррозии с помощью анодной поляризации рабочего электрода позволяет расширить выбор модельных сред. В нашей работе эксперименты проведены в растворе соляной кислоты (табл. 2).

Установлено, что производные *гем*-дихлорциклопропанов C1, C3, C4, C5 обладают более высоким защитным эффектом в условиях модельной ЛК в растворе 0.1М соляной кислоты (рис. 2).

В результате исследования установлено, что производные *гем*-дихлорциклопропанов в солянокислом растворе обеспечивают высокий эффект защиты от общей коррозии.

С учетом химической стойкости в кислотных растворах производные *гем*-дихлорциклопропанов являются перспективными действующими

Результат моделирования ЛК Ст3 и защитный эффект реагента в модельном растворе МС-1

Скорость локальной коррозии (мм/год) при анодной поляризации рабочего электрода (при дозировке веществ С1–С6 130 мг/дм ³)							
Потенциал, В (отн. ХСЭ)	МС-1	С1	С2	С3	С4	С5	С6
-0.40882	0.999	0.434	0.209	0.434	0.325	0.387	0.367
-0.39632	2.032	0.703	0.406	0.683	0.483	0.706	0.580
-0.37932	5.023	1.370	0.791	1.232	0.823	1.705	0.972
-0.36483	10.16	2.670	1.254	2.143	1.395	4.625	1.489

веществами, пригодными для создания рецептур коммерческих ингибиторов коррозии кислотных технических жидкостей.

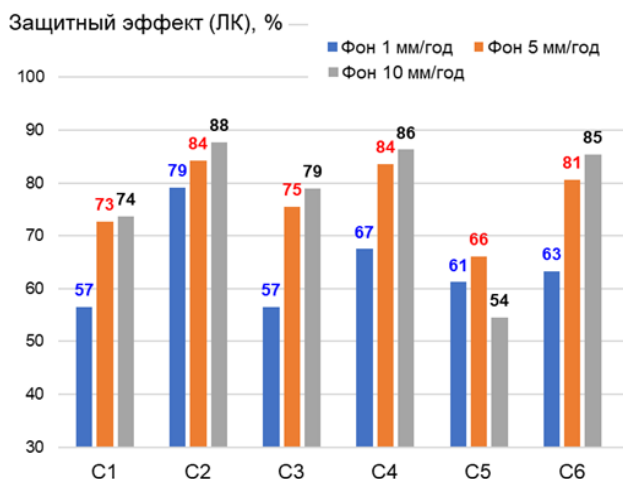


Рис. 2. Результат моделирования ЛК Ст3 и защитный эффект реагента в модельном растворе МС-1

Литература

- ГОСТ 9.506-87. Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности. – М.: Издательство стандартов, 1988. – 16 с.
- Методика выполнения измерений «Ингибиторы коррозии. Определение защитного действия электрохимическим методом» // ОАО «НИИнефтепромхим», аттестована ФГУП ВНИИИР. Св. об атт. №106106-06 от 13.09.2006 г. (ФР.1.3.1. 2006. 02792).
- Денисов П.Ю., Маркин А.Н., Бриков А.В. Оценка защитных свойств ингибиторов коррозии с помощью лабораторной установки «Вращающийся барабан» // Нефтепромышленное дело. – 2017. – №10. – С.52-57.
- Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромышленная химия. – Владивосток: Дальнаука, 2011. – 288 с.
- Соснин Е.А., Сюр Т.А. Методические подходы к лабораторным испытаниям ингибиторов коррозии при выборе их к промышленному использованию // Нефтепромышленное дело. – 2016. – №8. – С.58-60.
- Маркин А.Н. Локальная углекислотная коррозия трубопроводов систем сбора нефти месторождений Западной Сибири // Нефтепромышленное дело. – 2017. – №1. – С.46-48.

References

- GOST 9.506-87. *Edinaya sistema zashchity ot korrozii i stareniya. Ingibitory korrozii metallov v vodno-neftnyanykh sredakh. Metody opredeleniya zashchitnoy sposobnosti* [State Standard. Unified system of protection against corrosion and ageing. Inhibitors of metal corrosion in water-oil environments. Methods of determination of protective capacity]. Moscow, Publishing house of standards, 1988, 16 p.
- Metodika vypolneniya izmereniy «Ingibitory korrozii. Opredelenie zashchitnogo deystviya ehlektrokhimicheskim metodom» [Measurement procedure «Corrosion inhibitors. Determination of protective action by electrochemical method»]. JSC «NIIneftepromkhim», 2006.
- Denisov P.Yu., Markin A.N., Brikov A.V. *Otsenka zashchitnykh svoystv ingibitorov korrozii s pomoshch'yu laboratornoy ustanovki «Vrashchayushchiysya baraban»* [Evaluation of the protective properties of corrosion inhibitors using a laboratory installation «Rotating drum»]. *Neftepromyslovoye delo* [Oilfield business], 2017, no.10, pp.52-57.
- Markin A.N., Nizamov R.Eh., Sukhoverkhov S.V. *Neftepromyslovaya khimiya* [Oilfield chemistry]. Vladivostok, Dal'nauka Publ., 2011, 288 p.
- Sosnin E.A., Syur T.A. *Metodicheskie podkhody k laboratornym ispytaniyam ingibitorov korrozii pri vybere ikh k promyshlennomu ispol'zovaniyu* [Methodological approaches to laboratory testing of

7. Бальцер А.Е. и др. Электрохимические критерии оценки эффективности ингибиторов локальной коррозии углеродистых сталей // Технология легких сплавов. – 2012. – №1. – С.98-103.
8. Раскильдина Г.З., Султанова Р.М., Злотский С.С. Карбо- и гетероциклические соединения из нефтехимического сырья и их использование в малотоннажной химии // Известия Уфимского научного центра РАН. – 2019. – №3. – С.5-18.
9. Казакова А.Н., Тимофеева С.А., Юмакаева Ю.М., Хайруллина А.Ф., Злотский, С.С. Синтез аминов, содержащих циклопропановый и 1,3-диоксолановый фрагменты // Баш.хим.ж. – 2010. – Т.17, №4. – С.19-23.
10. Гусаков В.Н., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. Синтез и тестирование действующих основ для ингибиторов коррозии // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2023. – №5. – С.33-54.
11. Рахманкулов Д.Л., Зенцов В.Н., Гафаров Н.А., Бугай Д.Е., Габитов А.И., Латыпова Ф.Н. Ингибиторы коррозии. Т.3. Основы технологии получения и применения ингибиторов коррозии. – М.: Интер, 2005. – 346 с.
12. Маркин А.Н., Ткачева В.Э. Стандартная среда для лабораторных испытаний на локальную углекислотную коррозию // Нефтепромысловое дело. – 2022. – №1(637). – С.28-32.
- corrosion inhibitors when selecting them for industrial use]. *Neftepromyslovoye delo* [Oilfield business], 2016, no.8, pp.58-60.
6. Markin A.N., Sukhoverkhov S.V., Brikov A.V. *Lokal'naya uglekislottay korroziya truboprovodov sistem sbora nefti mestorozhdeniy Zapadnoy Sibiri* [Local carbon dioxide corrosion of pipelines of oil collection systems in Western Siberia fields]. *Neftepromyslovoye delo* [Oilfield business], 2017, no.1, pp.46-48.
7. Bal'tser A.E. *Elektrokhimicheskie kriterii otsenki ehffektivnosti ingibitorov lokal'noy korrozii uglekislottaykh staley* [Electrochemical criteria for assessing the effectiveness of local corrosion inhibitors of carbon steels]. *Tekhnologiya legkikh spлавov* [Light alloy technology], 2012, no.1, pp.98-103.
8. Raskildina G.Z., Sultanova R.M., Zlotsky S.S. *Karbo- i geterociklicheskie soedineniya iz neftekhimicheskogo syr'ya i ikh ispol'zovanie v malotonnazhnoy khimii* [Carbo- and heterocyclic platform compounds from petrochemical raw materials and their use in low-tonnage chemistry]. *Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy Akademii nauk* [Proceedings of the Ufa Scientific Center of the RAS], 2019, no.3, pp.5-18.
9. Kazakova A.N., Timofeeva S.A., Yumakaeva Yu.M., Khairullina A.F., Zlotsky S.S. *Sintez aminov, soderzhashchikh tsiklopropanovyy i 1,3-dioksolanovyy fragmenty* [The synthesis of amines with containing of cyclopropane and 1,3-dioxolane fragments] *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2010, vol.17, no.4, pp.19-23.
10. Gusakov V.N., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. *Sintez i testirovaniye deystvuyushchikh osnov dlya ingibitorov korrozii* [Synthesis and testing of active bases for corrosion inhibitors]. *Elektronnyi nauchnyi zhurnal Neftegazovoye delo* [Electronic scientific journal Oil and Gas Business], 2023, no.5, pp.33-54.
11. Rakhmankulov D. L., Zentsov V. N., Gafarov N. A., Bugay D. E., Gabitov A. I., Latypova F. N. *Osnovy tekhnologii polucheniya i primeneniya ingibitorov korrozii* [The basic technology of production and application of corrosion inhibitors]. Moscow, Inter Publ., 2005, 346 p.
12. Markin A.N., Tkacheva V.Eh., Markin A.N. *Standartnaya sreda dlya laboratornykh ispytaniy na lokal'nuyu uglekislottay korroziyu* [Standard laboratory test environment for localized carbon dioxide corrosion]. *Neftepromyslovoye delo* [Oilfield business], 2022, no.1(637), pp.28-32.