

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева

Институт химических и биологических технологий

УДК 665.622.43.046.6-52 (043)

На правах рукописи

Манапова Сабина Нурагуновна

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

Название диссертации Разработка новых агентов антикоррозионного назначения на основе азациклических соединений
Направление подготовки 6М072000 – Химическая технология неорганических веществ
Шифр и наименование специальности

Научный руководитель

Д.х.н, профессор

(ученая степень, звание)

Искакова Т.К.
подпись Ф.И.О.

" 05 " августа 2020 г.

Рецензент

К.х.н, ассистент-профессор

(ученая степень, звание)

Керимкулова А.Ж.
подпись Ф.И.О.

" 24 " июля 2020 г.

Нормоконтроль

Д.х.н, профессор

(ученая степень, звание)

Искакова Т.К.
подпись Ф.И.О.

" 27 " июля 2020 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующая кафедрой

Химические процессы и

промышленная экология

канд. тех. наук, доцент

(ученая степень, звание)

Кубекова Ш.Н.
подпись Ф.И.О.

"10" августа 2020 г.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт Институт химических и биологических технологий
Кафедра Химические процессы и промышленная экология

6M072000 – Химическая технология неорганических веществ

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой
Химические процессы и
промышленная экология

(наименование кафедры)

канд.тех.наук, доцент

(ученая степень, звание)

Кубекова Ш.Н.

подпись Ф.И.О.

“10” августа 2020 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Манаповой Сабине Нурагуновне
(Ф.И.О. обучающегося)

Тема: Разработка новых агентов антикоррозионного назначения на основе азациклических соединений

(тема магистерской диссертации)

Утверждена приказом Ректора Университета №1226-М-п от "31" октября 2020 г.

Срок сдачи законченной диссертации "07" августа 2020 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: обзор научно-технической литературы, результаты исследовательской практики

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

а) Коррозия металлов.

б) Коррозионные агенты и вызываемые ими разрушения металлического оборудования.

в) Методы защиты металла от коррозии. Ингибиторы коррозии.

г) Изучение антикоррозионных свойств новых азациклических соединений.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

Рекомендуемая основная литература:

Например:


1. M. Lebrinin, F. Bentiss, H. Vezin and M. Lagrenee, Corros. Sci., 48 (2006) 1279.
2. Pietro Pedferri. Corrosion Science and Engineering, Springer Nature. Switzerland AG. – 2018 – P.25-30.
3. K. F. Khaled, Electrochimica Acta 53 (2008) 3484.
4. L. Tang, X. Li, Y. Si, G. Mu and G. Liu, Mater. Chem. and Phys., 95 (2006) 29.

ГРАФИК
подготовки магистерской диссертации


Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Задание 1: Анализ литературных данных по теме работы	Январь 2020	Выполнено
Задание 2: Составление литературного обзора	Март 2020	Выполнено
Задание 3: Определение эффективности ингибиторов коррозии	Март-апрель 2020	Выполнено
Задание 4: Оформление основной части магистерской диссертации	Март-апрель 2020	Выполнено

Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименования разделов	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Нормоконтролер	Искакова Т.К. Д.х.н, профессор	27.07.2020 г.	

Научный руководитель


(подпись)

Искакова Т.К.

(Ф.И.О.)

Задание принял к исполнению обучающийся


(подпись)

Манапова С.Н.

(Ф.И.О.)

Дата

"31" октября 2020 г.

АННОТАЦИЯ

Работа посвящена разработке агентов антикоррозионного назначения на основе азациклических соединений.

Актуальность исследования обусловлена тем, что на сегодняшний день промышленное оборудование интенсивно корродирует вследствие соприкосновения с сильноагрессивными технологическими средами. И коррозия металла ежегодно приводит к миллиардным убыткам.

В практике противокоррозионной защиты металлов перспективным способом является создание на поверхности металла пассивных и защитных пленок непосредственно из самой среды. С этой целью можно дозировать в среду соответствующие вещества-ингибиторы. Плёнкообразующие азотсодержащие соединения проявляют очень высокие защитные свойства и длительное последствие.

В данной работе исследованы защитные свойства гетерофункциональных веществ. Установлено, что 4-замещенные пиперидины являются потенциальными ингибиторами кислотной коррозии стали СТ-3.

Для предварительной оценки ингибирующих свойств выбранных соединений проведены весовые измерения, позволившие определить проявляемый ими защитный эффект при коррозии стали в хлоридной среде, обладающей высокой коррозионной активностью.

Таким образом, соли органических кислот 4-алкилзамещенных пиперидолов обладают ингибирующей коррозией стали активностью, при этом их эффективность зависит от длины 4-алкильного заместителя и природы 4-ацильного остатка.

Диссертационная работа выполнялась в КазНИТУ им. К.И. Сатпаева.

Магистерская диссертация состоит из 53 страниц, 6 таблиц, 28 рисунков и 54 литературных источников.

АНДАТПА

Жұмыс азациклді қосылыстар негізінде коррозияға қарсы агенттерді әзірлеуге арналған.

Зерттеудің өзектілігі бүгінгі таңда өнеркәсіптік жабдықтардың қатты агрессивті технологиялық орталармен жанасуының салдарынан қарқынды таралуына байланысты. Және металдың коррозиясы жыл сайын миллиардтаған шығындарға әкеледі.

Металдарды коррозияға қарсы қорғау практикасында перспективалы әдіс металдың бетінде тікелей ортаның өзінен пассивті және қорғаныш пленкаларын жасау болып табылады. Осы мақсатта тиісті заттарды ингибиторларларды ортаға дозалауға болады. Пленка түзетін азоты бар қосылыстар өте жоғары қорғаныс қасиеттері мен ұзақ уақыт бойы әсер етеді.

Бұл жұмыста гетерофункционалды заттардың қорғаныс қасиеттері зерттелді: 4-орынбасқан пиперидиндер СТ-3 болаттың қышқылдық коррозиясының әлеуетті ингибиторлары болып табылатыны анықталды.

Таңдалған қосылыстардың ингибирлеу қасиеттерін алдын ала бағалау үшін жоғары коррозиялық белсенділігі бар хлорлы ортада Болаттың коррозиясы кезінде олардың байқалатын қорғаныс әсерін анықтауға мүмкіндік беретін таразы өлшеулері жүргізілді.

Осылайша, органикалық қышқылдардың тұздары 4-алкилорынбасқан пиперидолдардың коррозиясын тежейтін белсенділікке ие, бұл ретте олардың тиімділігі 4-алкил-орынбасушының ұзындығына және 4-ацил қалдығының табиғатына байланысты болады.

Диссертациялық жұмыс Қ. И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТЗУ-да орындалды.

Магистрлік диссертация 53 беттен, 6 кестеден, 28 сурет пен 54 әдебиеттен тұрады.

ABSTRACT

The work is devoted to the development of anticorrosive agents based on azacyclic compounds.

The relevance of the study is due to the fact that today industrial equipment intensively corrodes due to contact with highly aggressive technological environments. And metal corrosion leads to billions of dollars in losses every year.

In the practice of anticorrosive protection of metals, a promising method is to create passive and protective films on the metal surface directly from the medium itself. For this purpose, appropriate inhibitor substances can be dosed into the medium. Film-forming nitrogen-containing compounds exhibit very high protective properties and long-term consequences.

In this work, the protective properties of heterofunctional substances are investigated: it is established that 4-substituted piperidines are potential inhibitors of acid corrosion of steel ST-3.

For a preliminary assessment of the inhibitory properties of the selected compounds, weight measurements were carried out, which allowed determining the protective effect they exhibit when steel is corroded in a chloride environment with high corrosion activity.

The thesis work was carried out in KazNRTU them. K. I. Satbayev.

The master's thesis consists of 53 pages, 6 tables, 28 figures and 54 literary sources.

Содержание

	Стр.
Введение.....	8
1. Литературный обзор.....	10
1.1 Общие сведения о коррозии.....	10
1.2 Формы коррозии.....	10
1.3 Электрохимическая коррозия.....	12
1.4 Методы борьбы с коррозией.....	13
1.5 Ингибирование, как защита от коррозии.....	15
1.6 Органические ингибиторы коррозии.....	16
2. Экспериментальная часть.....	23
2.1 Постановка задачи исследования и методы исследования.....	23
2.2 Методика проведения анализа.....	24
2.3 Электрохимический метод.....	24
2.4 Гравиметрический метод.....	25
2.5 Метод отбора образцов.....	25
2.6 Аппаратура, материалы и реактивы.....	25
2.7 Подготовка к испытанию.....	26
2.8 Проведение испытания.....	27
2.9 Обработка результатов.....	28
3. Результаты и обсуждения.....	30
3.1 Исследование антикоррозионной активности новых ингибитора коррозии тиомочевины.....	31
3.2 Исследование антикоррозионной активности новых ингибиторов коррозии ИК-16.....	32
3.3 Исследование антикоррозионной активности новых ингибиторов коррозии ИК-17.....	35
3.4 Исследование антикоррозионной активности новых ингибиторов коррозии ИК-18.....	37
3.5 Исследование антикоррозионной активности новых ингибиторов коррозии ИК-19.....	39
3.6 Исследование антикоррозионной активности новых ингибиторов коррозии ИК-20.....	41
3.7 Зависимость защитного действия изученных ингибиторов коррозии от природы ингибитора.....	44
Заключение.....	47
Список сокращений.....	49
Список использованной литературы.....	50

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день поиск эффективных способов противокоррозионной защиты металлов и сплавов обоснован не только ущербом, который наносит коррозия в технологическом и экономическом плане, но и ухудшением экологической ситуации, вызванной в окружающую среду попаданием продуктов коррозии или токсических реагентов, возникающих вследствие коррозии оборудования химических производств и трубопроводов. Одним из эффективных методов противокоррозионной защиты металлов является использование ингибиторов коррозии, т.е. химических соединений или композиций, «которые, присутствуя в системе в необходимой концентрации, сокращают скорость коррозии металлов без значительного изменения концентрации любого коррозионного реагента».

Ингибитор коррозии, введенный в агрессивную среду, тормозит процесс коррозионного разрушения и изменения механических свойств металлов и сплавов. В отличие от регуляторов среды, которые вводят в систему в больших количествах, эффективные концентрации ингибиторов обычно невелики и не должны изменять ни свойства среды, ни её состав. Отличительная черта метода защиты с помощью ингибиторов – возможность при небольших капитальных затратах значительно замедлять коррозионное разрушение конструкций, даже если эти конструкции и оборудование длительное время находились в эксплуатации. Кроме того, введение ингибиторов в любой точке технологического процесса может оказывать эффективное защитное действие и на оборудование последующих технологических стадий. Ингибиторы можно применять и на поздней стадии разработки месторождения (к примеру, когда возрастает обводнённость добываемой нефти), что является экономически выгодным.

В последние годы внимание исследователей привлекают экологически безопасные водорастворимые плёнкообразующие соединения, обладающие поверхностной активностью и содержащие в своих структурах потенциально необходимые функциональные группы и гетероатомы (N, O, S, P), за счёт которых облегчается адсорбция (или хемосорбция) на металле и обеспечиваются их защитные свойства.

Целью настоящей работы является, разработка ингибиторов коррозии стали на основе азотсодержащих соединений. Изучение их защитного действия и эффективности ингибирования коррозионных процессов в реальных условиях.

Основные задачи исследования: Для достижения намеченной цели необходимо было решить следующие задачи:

- исследовать защитные свойства азотсодержащих органических соединений в агрессивных кислых средах;
- выбрать наиболее перспективное соединение для дальнейшего изучения антикоррозионных характеристик;

- выявить наиболее важные факторы химического строения азотсодержащих органических соединений, влияющие на их защитные свойства.

Научная новизна

1. Впервые показано, что изученные ингибиторы коррозии в кислых средах проявляют антикоррозионное действие.
2. Впервые установлено, что защитная способность разработанных ингибиторов увеличивается с повышением их концентрации в коррозионной среде (КС), не проходя экстремума. Это значительно улучшает их технологические свойства.

Теоретическая значимость работы заключается в научном обосновании возможности применения некоторых азогетероциклических соединений в качестве основы высокоэффективных ингибиторов коррозии оборудования, выполненного из углеродистых сталей.

Практическая значимость работы состоит в том, что разработаны новые потенциальные ингибиторы коррозии, которые при прочих равных условиях превосходят по своей защитной эффективности стандартные препараты. Дальнейшее изучение ингибиторов коррозии позволит более детально изучить механизм их действия и впоследствии применять их для защиты металлических изделий, в том числе нефтегазового и нефтехимического оборудования.

Апробация работы. Основные положения и результаты исследовательской работы представлялись и обсуждались 18th IUPAC international symposium on macromolecular-metal complexes (ММС-18) (Moscow, 2018), Сатпаевских чтениях (Алматы, 2019 г.) и XXI Международной конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2020 г.)

Литературный обзор

1.1 Общие сведения о коррозии

Коррозия - необратимая межфазная реакция исходного вещества (металла, керамики, полимера) с окружающей средой, которая приводит к расходу материала или растворению в материале окружающей среды. Часто коррозия приводит к последствиям, которые наносят ущерб целостности исходного материала. В термин «коррозия» не включены физические или механические процессы, такие как плавление или испарение, истирание или механическое повреждение. Коррозия возникает из-за естественной тенденции, когда большинство металлов возвращаются в свое естественное состояние. Металлы могут подвергаться коррозии в результате прямой реакции металла с химическими веществами [1].

Коррозия металла сопровождается химическими или электрохимическими реакциями, когда металл вступает в контакт с веществом, присутствующим в окружающей среде. Процесс коррозии часто носит электрохимический характер, который включает в себя: движение ионов металла в раствор на активных участках (анод; прохождение электронов от металла к акцептору электронов на менее активных участках (катод); ионный ток в растворе и электронный ток в металле. Катодный процесс требует наличия акцептора электронов, такого как кислород, окислитель или ион водорода [2 - 3].

1.2 Формы коррозии

Коррозия протекает в нескольких весьма различных формах. Классификация обычно основывается на одном из трех факторов:

Характер коррозии: коррозия может быть классифицирована как “влажная” или “сухая”. Жидкость или для первой необходима влага, а сухая коррозия обычно включает реакцию с высокотемпературными газами.

Механизм коррозии: включает в себя либо электрохимическое, либо прямое химическое воздействие реакции.

Внешний вид корродированного металла: коррозия либо равномерна, и металл корродирует с одинаковой скоростью по всей поверхности, либо локализована, и в этом случае поражаются только небольшие участки [4-6].

По внешнему виду корродированного металла можно выделить восемь форм влажной (или водной) коррозии. Это:

- Равномерная или общая коррозия;
- Питтинговая коррозия;
- Щелевая коррозия, в том числе коррозия под бугорками или отложениями, нитевидная коррозия и припарка коррозия;
- Гальваническая коррозия;

- Эрозия-коррозия, включая кавитационную эрозию и фреттинг-коррозию;
- Межкристаллитная коррозия, включая сенсбилизацию и отшелушивание;
- Раскисление, включая дезинкификацию и графитовую коррозию;
- Экологически благоприятное растрескивание, включая коррозионное растрескивание под напряжением, коррозию усталость и повреждение водородом [7].

В теории восемь форм коррозии четко различаются, однако на практике встречаются случаи коррозии, которые укладываются в несколько категорий. Другие случаи коррозии, по-видимому, не подходят ни к одной из восьми категорий. Тем не менее, эта система классификации весьма полезна при изучении проблем коррозии.

Рисунок 1 схематически иллюстрирует различные формы коррозии [6].

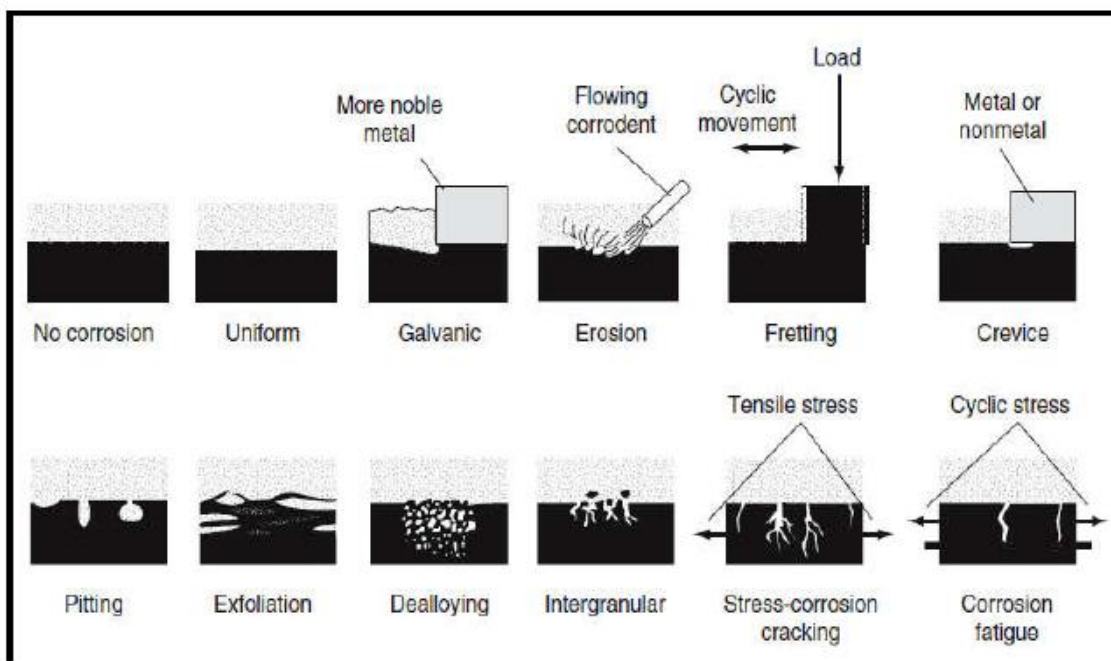


Рисунок 1 - Схемы наиболее распространенных форм коррозии

Целостность картины требует дальнейшего разграничения между макроскопически локализованной коррозией и микроскопической локальной атакой. В последнем случае количество растворенного металла ничтожно мало, и значительные повреждения могут произойти еще до того, как проблема станет видна невооруженным глазом. Макроскопические формы коррозии затрагивают большие площади корродированного металла и обычно наблюдаются невооруженным глазом или могут быть просмотрены с помощью маломощного увеличительного устройства. Рисунок 2 классифицирует макроскопические и микроскопические формы локализованной коррозии [8-10].

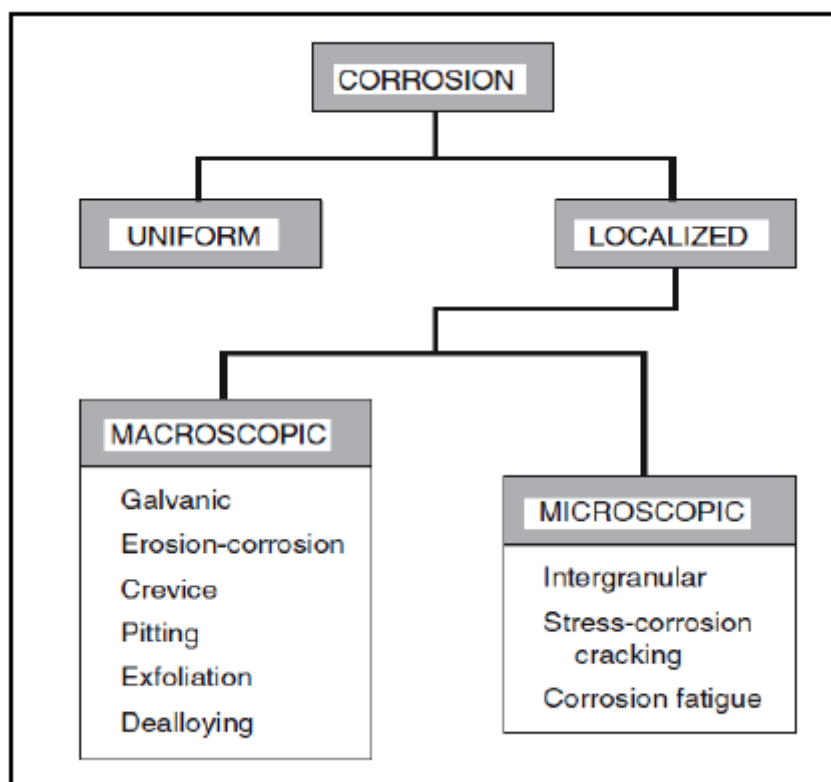


Рисунок 2 - Макроскопические и микроскопические формы локализованной коррозии

1.3 Электрохимическая коррозия

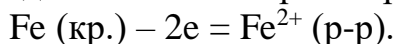
Электрохимической коррозии подвержены: незащищенный металл электродегидраторов, емкостей орошения, трубные пучки теплообменников нагрева нефти до электродегидраторов. Усилению коррозии трубных пучков способствует подача перед теплообменниками промывочной воды, раствора деэмульгатора или содощелочного раствора, особенно при скорости движения нефти по трубному пучку ниже 1,5 м/с. Это приводит к коррозии под осадком и вызывает отложение солей на внутренней поверхности теплообменных труб. Образование отложений ухудшает теплопередачи и происходит повышение температуры стенки пучка и в связи с этим увеличивается коррозия под осадком. Результаты промышленного эксперимента показали, что появление осадка толщиной до 2,0 мм увеличивает рабочую температуру металла труб приблизительно на 50°C [11-14].

Электрохимическая коррозия – это процесс взаимодействия металла с коррозионной средой (раствором электролита), при котором ионизация атомов металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают не в одном акте, и их скорости зависят от электродного потенциала.

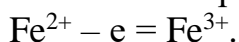
В кристаллической решетке железа находятся ионы и электроны:

$$\text{Fe (кр.)} - 2e = \text{Fe}^{2+} \text{ (кр.)}$$

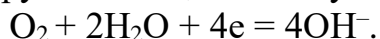
Для электрохимической коррозии железа необходимы вода и кислород воздуха. Начало коррозии заложено в известном процессе самопроизвольного перехода ионов Fe^{2+} в раствор:



Ионы Fe^{2+} переходят в ионы Fe^{3+} :



Этот переход совершается благодаря тому, что кислород воздуха, реагируя с водой, использует образовавшиеся электроны:



Далее ионы Fe^{3+} образуют с ионами OH^- тригидроксид железа:



1.4 Методы борьбы с коррозией

Поиск эффективных методов противокоррозионной защиты металлов и сплавов обусловлен большим ущербом, наносимым коррозией не только в технологическом или экономическом плане. Не менее опасно ухудшение экологической ситуации, вызванной попаданием в окружающую среду продуктов коррозии либо токсичных реагентов, образующихся вследствие коррозии оборудования химических производств и трубопроводов [16].

В целях защиты от коррозии существуют наиболее распространены следующие методы [16-19]:

- *Металлические покрытия* изолируют металл от воздействия среды и обеспечивают электрохимическую защиту. Покрытие выбирают с более отрицательным электродным потенциалом, чем потенциал материала изделия. Способы нанесения покрытий [17]:
 - Гальванический метод – нанесение тонкого слоя защитного металла при помощи электролиза. Способ дает возможность регулировать толщину дорогостоящего металла.
 - Плакирование – совместная горячая прокатка двух и более металлов, в результате чего проходит диффузионная сварка листов металлов (биметалл, триметалл и т.п.).
 - Металлизация – набрызгивание распыленного расплавленного металла на нагретый защищаемый металл сжатым воздухом при помощи металлизатора. Распыляется алюминий, цинк, свинец, кадмий, медь. Метод позволяет создавать защитные покрытия на крупных изделиях или конструкциях, когда другие способы непригодны.
 - Диффузионный способ – насыщение поверхности детали элементами в результате диффузии из внешней среды. Защищаемый слой диффундирует вглубь металла: алитирование, никелирование, хромирование, силицирование и т.п.

- Горячий способ – погружение изделий в расплавы металлов (свинец, цинк, олово). Таким способом обрабатывается проволока, трубы и др. изделия.
 - *Химические покрытия* – наведение на поверхности окисных или фосфатных пленок.
Оксидирование (воронение) - обработка металла в сильных окислителях (водный раствор едкого натра, селитры), фосфатирование - обработка в растворах фосфорнокислого железа или магния. Пленки являются грунтом для смазки и покраски поверхности металла [18].
 - *Неметаллические органические покрытия* [17].
 - Лакокрасочное пленочное покрытие - слои грунтовки, эмали и лака для защиты зданий, и сооружений, технологического оборудования.
 - Смазки – смеси не затвердевших и не окисляющихся веществ (вазелин, парафин, масла) с загустителями, входят в состав упаковочной бумаги.
 - Полимерные листовые и пленочные покрытия отличаются физико-химическими показателями, меньшим удельным весом и др. Это полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, фторопласт и др.
 - Гуммирование - защита оборудования от коррозии резиной или эбонитом.
 - *Неметаллические неорганические покрытия* [18].
 - Эмалирование - наплавление стекловидного материала на поверхность металла.
 - Футеровка – защитная внутренняя облицовка из кирпичей, плит, блоков и др. Цементные покрытия - для защиты чугунных и стальных водяных труб от коррозии.
 - Кислотоупорные кирпичи, андезитовые камни, диабазовые плиты, керамические плитки, листовой асбест и др. используют для защиты химического оборудования.
- Создание и использование антикоррозионных сплавов.* В сплав вводят легирующие элементы, которые образуют с железом твердые растворы и обладают высокой стойкостью в коррозионной среде (12% хрома, никель, кобальт, алюминий, медь и др.) [19].
- Введение в среду ингибиторов* - веществ, способных замедлять скорость разрушения металлов в агрессивных средах [18].
- Протекторная защита* - введение в электрическую цепь дополнительного металла-«жертву», который разрушается и защищает основной металл от окисления [20].
- Катодная защита* - против коррозии подземных и подводных трубопроводов и стальных опор, нефтяных платформ и причалов. Используют внешний источник постоянного тока, отрицательный полюс которого соединён с трубой, а положительный – с анодом (отходы черного металла). В процессе анод разрушается [20].

Электрозащита - пропускание электрического тока в направлении, противоположном тому, который возникает в процессе коррозии [20].
Удаление веществ, вызывающих коррозию. Деаэрация – удаление из воды кислорода [18].

1.5 Ингибирование, как метод защиты от коррозии

Использование ингибиторов коррозии (далее ингибиторов), т.е. химических соединений или их смесей, добавление которых в систему замедляет и даже подавляет коррозию металла без существенного изменения содержания в ней коррозивных компонентов, является одним из эффективнейших химических способов борьбы с коррозией. Т.е ингибиторы коррозии - это вещества, которые при добавлении в малых концентрациях в агрессивную среду, уменьшают или предотвращают реакцию металла с окружающей средой. Ингибиторы добавляются во многие системы, например, системы охлаждения, нефтеперерабатывающие установки, кислоты, трубопроводы, установки по добыче нефти и газа, котлы и т. д. Ингибиторы вносят большой вклад в сохранение металлов [21-23].

О месте ингибиторов в ряду других методов противокоррозионной защиты не следует судить, сравнивая объемы производства и финансирования работ по их реализации, поскольку расход ингибиторов (или антикоррозионных пигментов на их основе) в отличие, например, от расхода лакокрасочных покрытий очень мал; во многих случаях для эффективной защиты металлических поверхностей достаточно небольших добавок ингибиторов [24, 25].

Существует ряд требований, предъявляемых к ингибиторам:

- Ингибитор должен обеспечить защитное действие как при высоком давлении и температуре, так и при обычных условиях – температуре +40°C и нормальном атмосферном давлении, а также в условиях высоких скоростей потока.
- Ингибитор должен обладать низкой температурой застывания (не менее –50°C), хорошей растворимостью в коррозионной среде и высоко адсорбционной способностью.
- Ингибитор не должен влиять на стабилизацию водонефтяных эмульсий. Необходимо тщательно подбирать ингибиторы для конкретных условий эксплуатации от этого зависят эффективность и экономичность.

В соответствии с механизмом действия различают ингибиторы адсорбционные и пассивационные [26-27].

Ингибиторы-пассиваторы формируют на поверхности металла защитную пленку переводят металл в пассивное состояние. Пассиваторы в основном для защиты металла коррозией в нейтральных средах, где коррозия протекает с кислородной деполяризацией. Механизм действия таких ингибиторов определяется их химическим составом и строением.

Среди ингибиторов важное место занимают органические соединения, способные образовывать с катионами защищаемого металла труднорастворимые в воде соединения. В результате их взаимодействия с поверхностью часто формируются ультратонкие (толщиной ≤ 10 нм) защитные пленки, устойчивые к воздействию коррозионной среды (влажной атмосфере, водным растворам солей и даже некоторых кислот). Ингибиторы можно применять как самостоятельные средства борьбы с коррозией металлов, а также в совокупности с маслами, катодной защитой, лакокрасочными и конверсионными покрытиями [26-27]. Реагенты, которые принято относить к ингибиторам комплексообразующего типа, включают две наиболее широко исследуемые и применяемые на практике группы. В одну из них входят комплексоны, комплексы с катионами различных металлов и композиции на их основе. Ведущее место в этой группе занимают фосфонаты, механизм и особенности действия которых неоднократно обсуждались в литературе, в том числе в монографии и обзорах [27].

Другая, по-видимому, еще более многочисленная, группа включает гетероциклические соединения, интерес к которым не снижается уже более полувека. Между тем за последнее десятилетие не только были уточнены особенности механизма уже известных ингибиторов того или, но и расширен круг защищаемых объектов, появились новые эффективные ингибиторы и методы защиты различных металлов и сплавов, которые перспективны для использования в современном производстве, в том числе и в нанотехнологиях [28-29].

Эффективность ингибиторов обычно исследуют с помощью гравиметрических и электрохимических методов, а для определения толщины, состава и структуры защитных слоев или установления типов связи металл — ингибитор используют методы анализа поверхности, такие как рентген фотоэлектронная (РФЭС) и оже-электронная спектроскопия (ОЭС), масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ) и лазерная масс-спектрометрия (ЛМС). Среди многочисленных современных методов микроскопии поверхности твердых тел наиболее быстро развиваются сканирующая туннельная (СТМ) и атомно-силовая микроскопия (АСМ) [30 - 33].

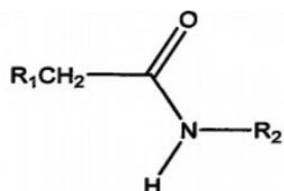
1.6 Органические ингибиторы коррозии

На нефтяных месторождениях в основном применяются органические или ионные ингибиторы коррозии в концентрациях менее 0,1 мас.%. Их относят к смешанным ингибиторам, так как адсорбируются на поверхности стали и препятствуют как анодным, так и катодным реакциям. Многие органические молекулы, используемые в качестве ингибиторов коррозии, являются сильно полярными, причем многие из них представляют собой соединения азота, такие как амины [34], амиды [35], имидазолины [36] или соли четвертичного аммония [37, 38], а также соединения, содержащие

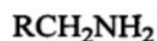
элементы Р, S и О [39]. Органические ингибиторы коррозии являются типичными амфифильными поверхностно-активными агентами благодаря присутствию гидрофильных и гидрофобных фрагментов в одной и той же молекуле.

Молекулярные структуры основных классов наиболее часто используемых на нефтяных месторождениях органических ингибиторов коррозии представлены ниже:

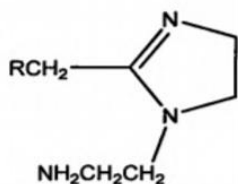
Амиды:



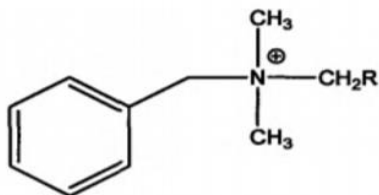
1. Первичные амины:



2. Имидазолины:



3. Четвертичные аммониевые основания:



Углеводородные радикалы, присоединенные к полярной группе, в данных случаях атому азота, содержит от 12 до 18 атомов углерода.

Как правило, почти все используемые в качестве антикоррозионных агентов органические вещества относятся к амфифильным поверхностно-активным (ПАВ), которые состоят из гидрофильной (голова) и гидрофобной (хвост) частей (рисунок 3):

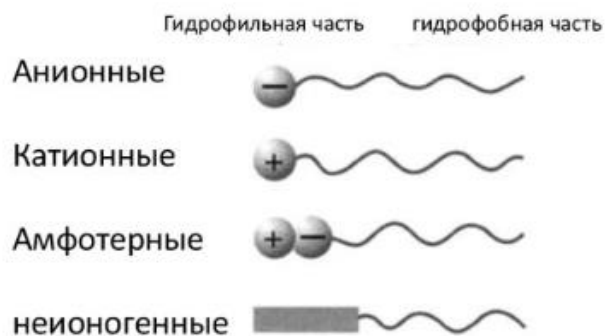


Рисунок 3 – Схематичное строение ПАВ

Азотсодержащие ингибиторы относятся к катионным поверхностно-активным веществам, структура наиболее часто используемого ингибитора коррозии (СnBDMAC) алкилбензилдиметиламмонийхлорида показана на (рисунок 4).

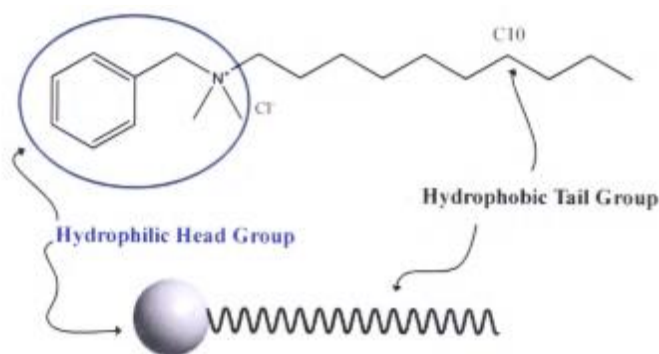


Рисунок 4 – Принципиальная структура ингибитора коррозии (СnBDMAC) алкилбензилдиметиламмонийхлорида

Однако окончательный ответ относительно механизма действия органических ингибиторов, используемых для уменьшения коррозии, до сих пор не найден.

По мнению некоторых ученых, полярная группа, содержащаяся в структуре ПАВ, взаимодействуя с поверхностью металла, вытесняет молекулы воды с его поверхности (рисунок 5).

Ингибитор коррозии может адсорбироваться на поверхности металла как полярной головной частью, так и углеводородной хвостовой частью.

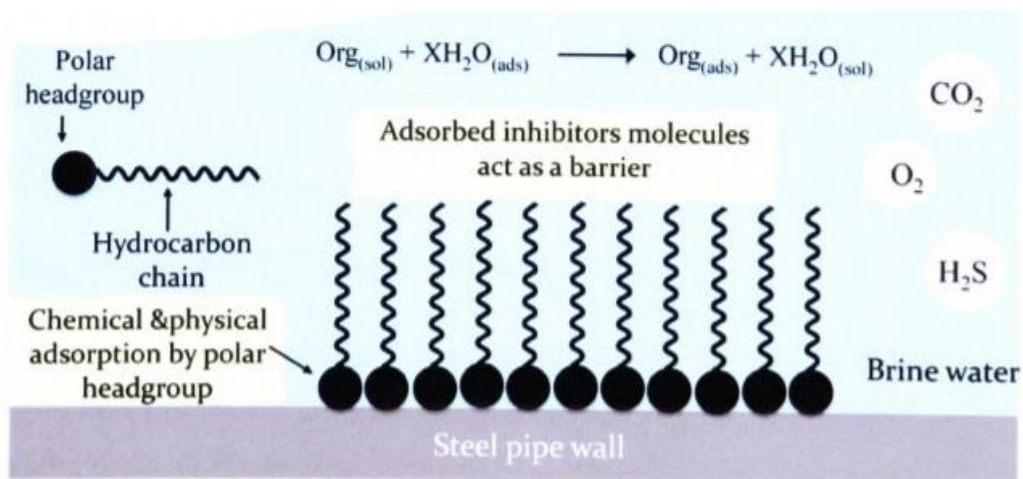


Рисунок 5 – Схема адсорбции ингибитора коррозии на поверхности стали

При применении низких концентраций ингибитор адсорбируется параллельно или под некоторым наклоном к поверхности стали [40]. С увеличением концентрации растет и количество адсорбированных молекул поверхностно-активного вещества на стальной поверхности, при этом «хвостовые» гидрофобные группы плотно упаковываются на поверхности металла, создавая таким образом водонепроницаемый защитный слой, который предотвращает его коррозию. Таким образом, когда при определенной концентрации ингибитора коррозии, называемой «критической», создается однослойное покрытие, когда хвостовые группы ориентированы параллельно друг другу и перпендикулярно поверхности металла [41], вследствие чего последняя становится гидрофобной.

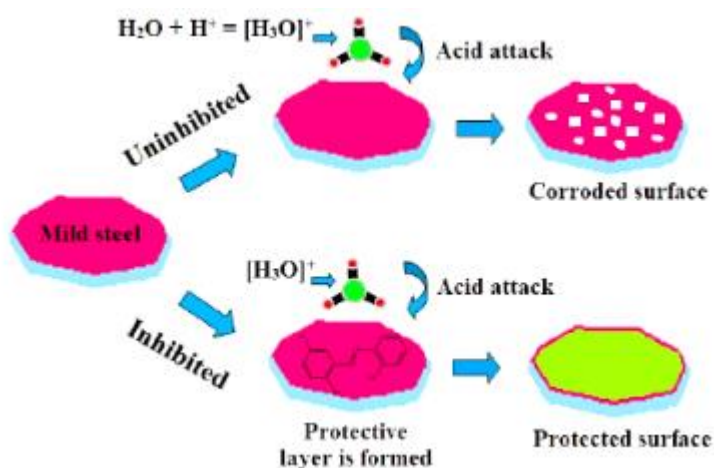


Рисунок 6 – Схема ингибирования мягкой стали в кислой среде [41]

Так, было установлено, что адсорбция олеинзамещенного имидазолина на стальных поверхностях создает полностью гидрофобную поверхность, не

имеющую сродства к воде [42]. Это является доказательством того, что адсорбированные молекулы ингибитора коррозии образуют практически водонепроницаемый барьер между агрессивной водной фазой и стальной поверхностью (рисунок 7) [41-43].

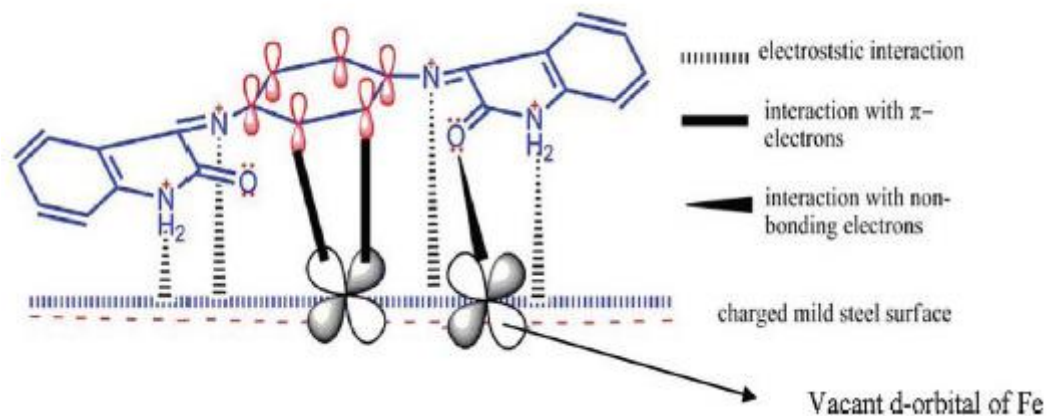


Рисунок 7 – Адсорбция производного имидазола PDBI на стальной поверхности [43]

На рисунке 7 представлено схематичное представление адсорбции молекулы PDBI на поверхности мягкой стали. Адсорбция PDBI происходит посредством донорно-акцепторных взаимодействий между парами свободных электронов гетероатомов и π -электронов множественных связей, а также фенильной группы и вакантных d-орбиталей железа. Адсорбция гетероциклических соединений происходит, когда ароматические кольца находятся под углом к поверхности металла, однако строго параллельно они располагаются в очень немногих случаях.

Хорошо известно, что хлорид-ионы имеют небольшую степень гидратации, и благодаря этому они сначала адсорбируются на положительно заряженной поверхности стали. Адсорбция хлорид-ионов создает избыточный отрицательный заряд к стороне раствора металла и способствует более высокой адсорбции катионной формы PDBI. Это приводит к электростатическим взаимодействиям между отрицательно заряженной металлической поверхностью и положительно заряженной основной молекулой Шиффа (PDBI⁺), образуя защитный (FeCl-PDBI⁺) адсорбированный слой. Протонированные молекулы PDBI также адсорбируются на катодных участках мягкой стали, конкурируя с ионами водорода, которые восстанавливаются до водорода H₂, происходит посредством донорно-акцепторных взаимодействий между парами свободных электронов гетероатомов и π -электронов множественных связей, а также фенильной группы и вакантных d-орбиталей железа.

На рисунке 8 приведена модифицированная Delgado A. и сотрудниками модельная структура многих металлических поверхностей в водной среде [44].

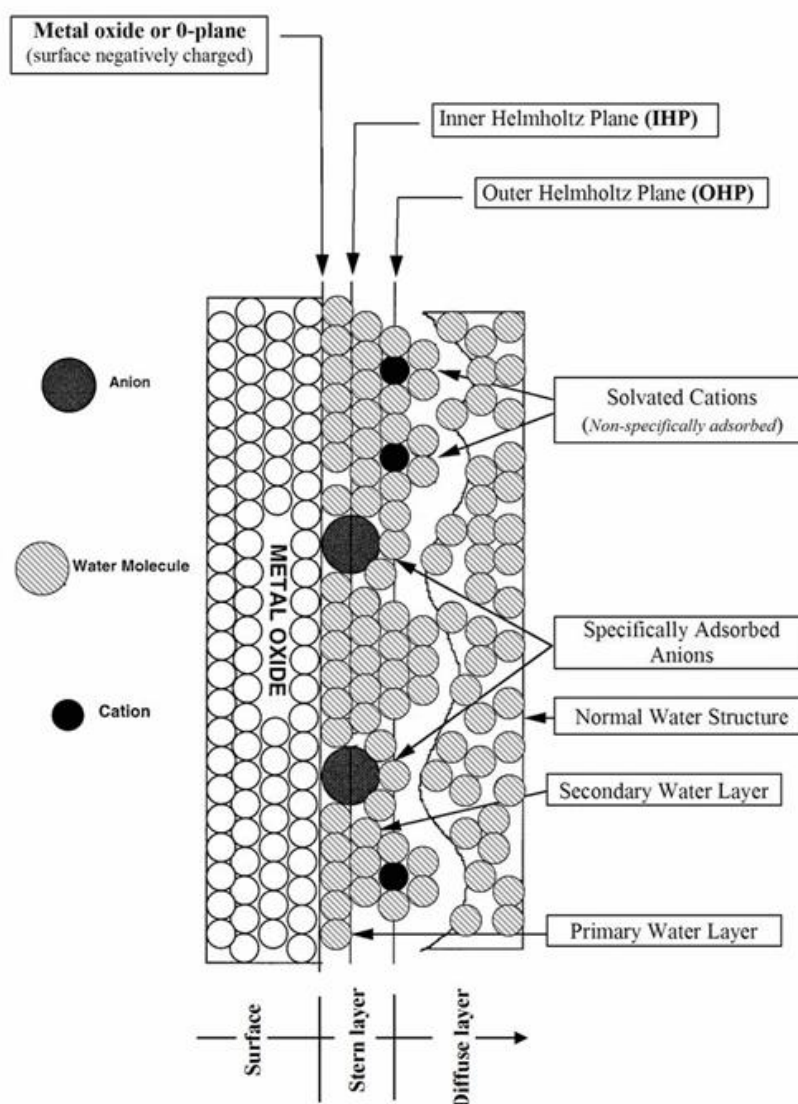


Рисунок 8 - Схематическая модель электрического двойного слоя на границе раздела металл-оксид-водный раствор

Авторы полагают, что оксид металла заряжен отрицательно, что может быть связано с приложенным потенциалом или с растворением катионов металлов. При этом определенные анионы могут связываться конкретно с металлом. Молекулы воды имеют четкую преимущественную ориентацию и определяют внутреннюю плоскость Гельмгольца. Далее следует слой неспецифически адсорбированных противоионов с их гидратирующей оболочкой. Этот слой определяет внешнюю плоскость Гельмгольца. И, наконец, образуется диффузный слой.

Проведенный обзор литературы показывает, что несмотря на большие достижения в области исследования процесса коррозии металлов и методов ее

предупреждения, невозможно предложить единый обобщенный механизм действия ингибиторов в кислых средах. Однако можно сделать вывод, что ингибитор подвергается адсорбции на поверхности металла, что препятствует взаимодействию последнего с агрессивными кислотными средами. Кроме того, характер металла, среды и физико-химические, электронные и структурные свойства выбранного ингибитора также имеют важное значение при объяснении механизма коррозии.

Таким образом, можно сделать заключение, что органические соединения, содержащие в своих структурах атомы азота и кислорода в качестве гетероатомов являются наиболее эффективными ингибиторами. И в литературном обзоре сделана попытка обобщить возможные типы механизмов процесса ингибирования азотсодержащих ингибиторов.

2 Экспериментальная часть

2.1 Постановка задачи исследования и методы исследования

По данным литературного обзора видно, что проблема защиты сталей стоит весьма остро.

Введение в агрессивные среды ингибиторов коррозии в режиме непрерывной и периодической дозировки является одним из наиболее эффективным методом защиты от коррозии нефтепромыслового оборудования.

Основными требованиями к современным ингибиторам являются высокая эффективность при низких концентрациях и низкой стоимости. Для решения этой проблемы перспективны ингибиторы, образующие прочные связи с металлом и ионами металла на поверхности, формирующие прочно адсорбированные плёнки, обладающие высоким эффектом последействия.

На основании имеющихся данных эффективными ингибиторами коррозии соответствующим вышеуказанным требованиям могут быть азотсодержащие соединения.

Целью настоящей работы является разработка новых ингибиторов сероводородной и углекислотной коррозии стали на основе азотсодержащих соединений. Изучение их защитного действия и эффективности ингибирования коррозионных процессов.

Учитывая, что для эффективного ингибирования необходима прочная связь между ингибитором, поверхностью металла и продуктами его коррозии мы пошли по пути создания ингибитора комплексного действия посредством синтеза сложных полифункциональных азотсодержащих молекул.

Слой, примыкающий к поверхности металла, формируется за счет донорных атомов азота. Поэтому пленка, образуемая такими соединениями прочнее, чем, у ингибиторов, имеющий в своем составе лишь один координационный центр. Ингибиторы, образующие на поверхности стали однородные пленки мицеллярной природы уже на первой стадии ингибирования равномерно распределены на поверхности стали и изолируют как катодные, так и анодные участки, т. е. работают в качестве деполяризаторов микрогальванических пар на поверхности металла.

Для установления защитных свойств и характера локализации полученных соединений на поверхности стали, были использованы следующие методы исследования:

- Гравиметрические исследования;
- Электрохимические исследования [45-46];

2.2 Методика проведения анализа

Настоящий стандарт распространяется на ингибиторы коррозии металлов (далее - ингибиторы), применяемые в нефтяной промышленности для защиты от коррозии конструкционных металлов нефтепромыслового оборудования и коммуникаций в водно-нефтяных средах, и устанавливает два метода определения их защитной способности при сплошной коррозии:

электрохимический - для качественной предварительной и сравнительной оценки защитной способности ингибиторов в водной части испытываемой среды;

гравиметрический - для количественной оценки защитной способности ингибиторов и выдачи рекомендаций к стендовым испытаниям наиболее эффективных ингибиторов.

Испытания проводят по программе, приведенной в ГОСТ 9.905-82, при этом должны быть указаны цель испытаний, тип и состав ингибитора, марка металла образцов, состав испытываемой среды, соотношение нефти и пластовой воды, концентрация кислорода, сероводорода и (или) двуокиси углерода в среде, температура и продолжительность испытания, схема аппаратного оформления, методика обработки и оценки результатов испытаний.

Для гравиметрического метода дополнительно указывают количество образцов, давление и скорость течения испытываемой среды.

Программа испытания ингибиторов для конкретного месторождения должна быть согласована с разработчиком, потребителем и изготовителем ингибиторов.

Сравнение защитной способности ингибиторов проводят на образцах из металла одинаковой марки, при одинаковых условиях и способах поддержания режимов испытания, при одинаковых концентрациях ингибиторов, а также в одинаковых испытываемых средах.

2.3 Электрохимический метод

2.3.1 Сущность метода

Метод заключается в получении поляризационных кривых, передающих взаимосвязь между потенциалом исследуемого электрода и плотностью тока при поляризации от внешнего источника постоянного электрического тока с последующей оценкой защитной способности ингибитора по плотности тока в ингибированной и неингибированной средах [47-48].

Поляризационные кривые могут быть получены гальваностатическим (для металлов, не склонных к пассивации), потенциостатическим или потенциодинамическим методом.

Испытуемой средой служит водная часть ингибированной и неингибированной водно-нефтяной среды, полученная при разделении фаз.

2.4 Гравиметрический метод

2.4.1 Сущность метода

Метод заключается в определении потери массы металлических образцов за время их пребывания в ингибированной и неингибированной испытуемых средах с последующей оценкой защитной способности ингибитора по изменению скорости коррозии.

Испытуемыми средами служат ингибированные и неингибированные водно-нефтяная эмульсия и (или) водная часть водно-нефтяной среды.

В каждом режиме проводят не менее двух параллельных испытаний на образцах в количестве не менее трех для каждого испытания. Время испытания образцов в ингибированной и неингибированной испытуемой среде должно быть равным [49-50].

2.5 Метод отбора образцов

2.5.1 Для проведения испытаний рекомендуется применять плоские образцы (пластины) в соответствии с требованиями ГОСТ 9.905-82, изготовленные из металла по п.1.2.1 [51].

2.5.2 Соотношение площади поверхности образца и его массы должно быть возможно большим и способствовать максимальному количеству потерь металла от коррозии.

2.5.3 Объем испытуемой среды должен быть не менее 20 см ГОСТ 9.506-87 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности на 1 см ГОСТ 9.506-87 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности площади поверхности образца или определяться по ГОСТ 9.905-82.

Ингибирующую активность соединения изучали на модельных образцах стали марки СТЗ. В качестве коррозионной среды использовали 0,25 н HCl с концентрацией ингибиторов, равной 0,025; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5 г/л.

2.6 Аппаратура, материалы и реактивы

2.6.1 Для проведения испытаний в динамических условиях при атмосферном и повышенном давлении могут быть использованы аппараты, обеспечивающие в течение времени испытания стабильное поддержание и контроль параметров испытания в соответствии с заданной программой, постоянство объема и состава испытуемой среды, возможность продувки аппарата инертным газом с целью деаэрации и в дальнейшем насыщения

сероводородом и (или) двуокисью углерода, введение ингибитора в среду, термостатирование.

Аппараты должны быть обеспечены устройством для перемешивания испытываемой среды с варьированием скорости перемешивания.

Образцы для испытаний должны быть жестко закреплены для предохранения их от вибрации и обеспечения свободного контакта с испытываемой средой.

Конструкция аппаратов должна обеспечивать свободную разборку узлов и деталей, соприкасающихся с испытываемой средой, для промывки их после испытаний и исключить возможность контактной и щелевой коррозии между образцами, деталями крепления образцов и образцами, а также между стенками аппарата и образцами.

Рекомендуемые варианты установок для проведения испытаний при атмосферном и повышенном давлении приведены в приложениях 2, 3.

2.6.2 Материалы и реактивы по пп. 1.3.2-1.3.10.

2.6.3 Пинцет пластмассовый.

2.6.4 Шпатель металлический.

2.6.5 Щетка волосяная.

2.6.6 Эксикатор по ГОСТ 25336-82 с влагопоглотителем.

2.6.7 Весы лабораторные по ГОСТ 24104-88.

2.6.8 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77.

2.6.9 Уайт-спирит по ГОСТ 3134-78.

2.6.10 Керосин для технических целей.

2.6.11 Нефрас-С 50/170 по ГОСТ 8505-80.

2.6.12 Раствор для удаления продуктов коррозии химическим методом по ГОСТ 9.907-83 состава:

кислота серная по ГОСТ 4204-77;

кислота лимонная по ГОСТ 3652-69;

тиомочевина по ГОСТ 6344-73;

дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72.

2.7 Подготовка к испытанию

2.7.1 Поверхность образца шлифуют до шероховатости ГОСТ 9.506-87 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности не более 1,6 мкм по ГОСТ 2789-73 и обезжиривают ацетоном. Степень обезжиривания контролируют по полному смачиванию водой поверхности образца.

2.7.2 После обезжиривания последующие операции с образцами необходимо проводить с помощью пинцета.

2.7.3 Для активации поверхности образца перед испытанием его погружают на 1 мин в раствор 15%-ной соляной кислоты, затем тщательно

промывают проточной и дистиллированной водой, высушивают фильтровальной бумагой, упаковывают в нее, выдерживают в эксикаторе с влагопоглотителем в течение 1 ч и взвешивают на аналитических весах с погрешностью не более 0,0001 г.

2.7.4 При испытаниях водной части водно-нефтяной эмульсии (условия разделения фаз) испытываемая среда готовится по пп.1.4.3-1.4.5; в условиях существования устойчивых эмульсий подготовка среды проводится по пп.1.4.3-1.4.5 непосредственно в аппарате при постоянном перемешивании, обеспечивающем скорость течения среды по п.2.3.1.

2.8 Проведение испытания

2.8.1 Подготовленные по пп.2.4.1-2.4.3 образцы помещают в аппарат с испытываемой средой. Время испытаний отсчитывают с момента помещения образцов в среду.

2.8.2 В аппарате создают соответствующий программе режим испытания. Продолжительность испытаний устанавливают в соответствии с ГОСТ 9.905-82. При проведении сравнительных испытаний ингибиторов время испытания должно быть не менее 6 ч.

2.8.3 Колебания температуры испытываемой среды не должны превышать ± 2 °С. Уменьшение объема среды вследствие испарения не должно превышать 1%.

2.8.4 Концентрация ингибитора устанавливается программой испытаний по п.1.4.5. Для выявления оптимальной концентрации ингибитора проводят серию испытаний с изменением концентрации от меньшей к большей. Концентрацию ингибитора, при которой достигается степень защиты по п.2.6.4, принимают за оптимальную.

2.8.5 Сразу после испытаний образцы подвергают визуальному осмотру: определяют наличие и цвет продуктов коррозии, после снятия продуктов коррозии - характер коррозии. Обо всех характерных особенностях должна быть соответствующая запись в протоколе испытаний.

2.8.6 Для определения потери массы образцов их поверхность должна быть очищена в последовательности:

- 1) нефть и рыхлые продукты коррозии удаляют шпателем, щеткой и одним из растворителей: бензином, керосином или уайт-спиритом;
- 2) при наличии плотной пленки из продуктов коррозии допускается их удаление растворами, не взаимодействующими с основным металлом (например, раствор по п.2.3.12 при комнатной температуре);
- 3) образцы промывают водопроводной и дистиллированной водой, высушивают фильтровальной бумагой, обезжиривают ацетоном, упаковывают в фильтровальную бумагу, выдерживают в эксикаторе с влагопоглотителем в течение 1 ч и взвешивают на аналитических весах.

2.9 Обработка результатов

2.9.1 Скорость коррозии (ГОСТ 9.506-87 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности) в г·мГОСТ 9.506-87 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности. ГОСТ 9.506-87 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности вычисляют по формуле

$$V_k = \frac{m_1 - m_2}{S\tau}$$

ГОСТ 9.506-87 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности, (1)

где ГОСТ 9.506-87 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности - масса образца до испытания, г;

ГОСТ 9.506-87 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности - масса образца после, испытания, г;

ГОСТ 9.506-87 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности - площадь поверхности образца, мГОСТ 9.506-87 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности;

ГОСТ 9.506-87 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности - время испытания, ч.

2.9.2 Степень защиты (ГОСТ 9.506-87 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности) в процентах вычисляют по формуле

$$Z = \frac{V_{к0} - V_{к1}}{V_{к0}} \cdot 100$$

ГОСТ 9.506-87 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности, (2)

где ГОСТ 9.506-87 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности - скорость коррозии образцов в неингибированной среде, г·м ГОСТ 9.506-87 Единая система защиты от

коррозии и старения (ЕСЗКС). Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности ГОСТ 9.506-87 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности;

ГОСТ 9.506-87 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности - скорость коррозии образцов в ингибированной среде, г·м ГОСТ 9.506-87 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности ГОСТ 9.506-87 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности.

2.9.3 Статистическую обработку результатов испытаний проводят по ГОСТ 9.502-82.

2.9.4 Ингибитор может быть рекомендован к стендовым испытаниям, если при испытаниях в водно-нефтяной эмульсии степень защиты составляет не менее 90%, при испытаниях в водной части водно-нефтяной среды - не менее 80%.

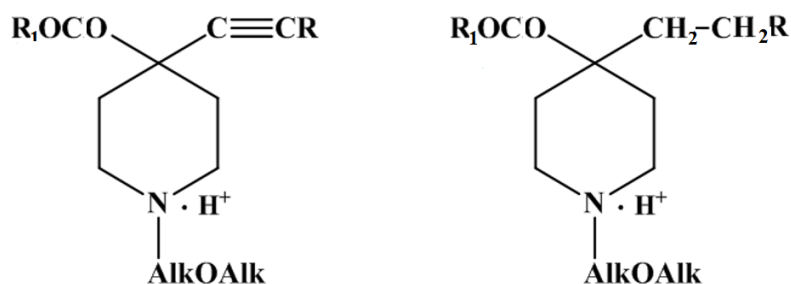
3 Результаты и обсуждение

Для защиты начиная от коррозии металлического оборудования отлично зарекомендовали себя первичные, вторичные, третичные алифатические, замещенные соединения пиридина, пиперидина, хинолина, имидазолина и четвертичные аммониевые соединения, в том числе, имеющие в своей структуре различные кислородсодержащие группы. Они характеризуются стабильностью концентратов и рабочих растворов, относительно устойчивы к действию органических веществ, эффективны в большом широком диапазоне рН.

Данные по предохранительному защитному эффекту возможного потенциального ингибитора образованию ржавчины коррозии ИК-16–ИК-20 приведены в таблицах 1-6 и рисунках 9-26.

В связи с этим нами изучены антикоррозионные свойства производных 1-(2-этоксиэтил)-4-алкинил-4-ацилоксипиперидина и исследовано влияние их строения и концентрации на эти свойства.

Нами исследована антикоррозионная активность оксалатов N-алкоксиалкил-4-алкинил- и 4-алкилзамещенных пиперидинов: оксалата бензойного эфира 1-(2-этоксиэтил)-4-этинилпиперидин-4-ола (ИК-16), оксалата бензойного эфира 1-(2-этоксиэтил)-4-(гептин-1-ил)пиперидин-4-ола (ИК-17), оксалата бензойного эфира 1-(2-этоксиэтил)-4-гептилпиперидин-4-ола (ИК-18), оксалата бензойного эфира 1-(2-этоксиэтил)-4-гексилпиперидин-4-ола (ИК-19), оксалата уксусного эфира 1-(2-этоксиэтил)-4-гексилпиперидин-4-ола (ИК-20), синтезированных в АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», содержащих тройную связь, алкильную, ацилокси-группу и анион органической кислоты, общей формулы:



Данные по защитному эффекту потенциальных ингибиторов коррозии тиомочевины, ИК-16–ИК-20, приведены в таблицах 1-6 и рисунках 6-26. В качестве стандарта использована тиомочевина, обладающая антикоррозионным эффектом в кислых средах. На рисунках 6-26 показаны зависимости скорости коррозии металла, степени защиты и эффективности ингибиторов от концентраций ингибирующего вещества.

3.1 Исследование антикоррозионной активности стандарта-тиомочевины

Таблица 1 - Зависимость антикоррозионных характеристик ингибитора коррозии тиомочевины от его концентрации

Образец	$S, 10^{-4} \text{ м}^2$	$\tau, \text{ ч}$	Масса $m_0, \text{ г}$	Масса $m, \text{ г}$	$\Delta m = m_0 - m, \text{ г}$	Концентрация ингибитора, %	Скорость коррозии, 10 г/ч ($v = \Delta m / S \cdot \tau$)	Z, %	γ
1	15,5	120	6,0093	6,9550	0,0543	-	0,2919	-	-
2	15,5	120	5,7387	5,7252	0,0135	0,001	0,0726	75,13	4,02
3	15,5	120	6,0554	6,0420	0,0134	0,01	0,0720	75,33	4,05
4	15,5	120	6,3372	6,2987	0,0208	0,05	0,1118	61,70	2,61
5	15,5	120	5,6456	5,6248	0,0385	0,1	0,2070	29,09	1,41
6	15,5	120	5,9297	5,8840	0,0457	0,2	0,2457	15,83	1,19

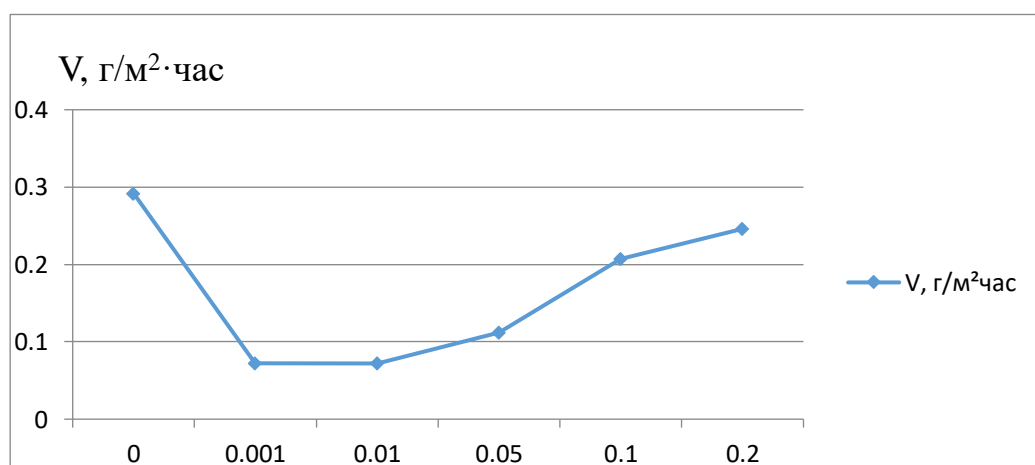


Рисунок 9 - Зависимость скорости коррозии стали от концентрации ингибитора коррозии тиомочевины

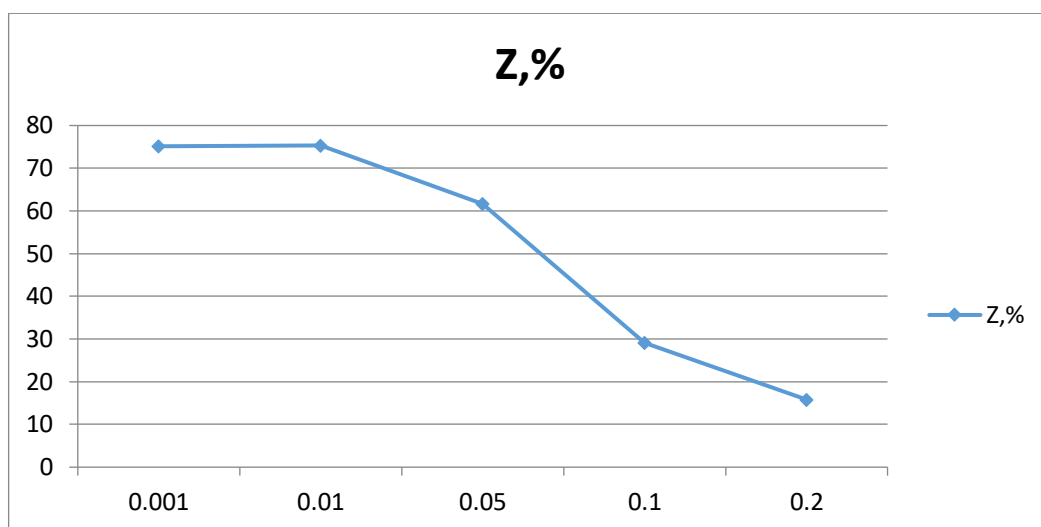


Рисунок 10 - Зависимость степени защиты коррозии стали от концентрации ингибитора коррозии тиомочевины

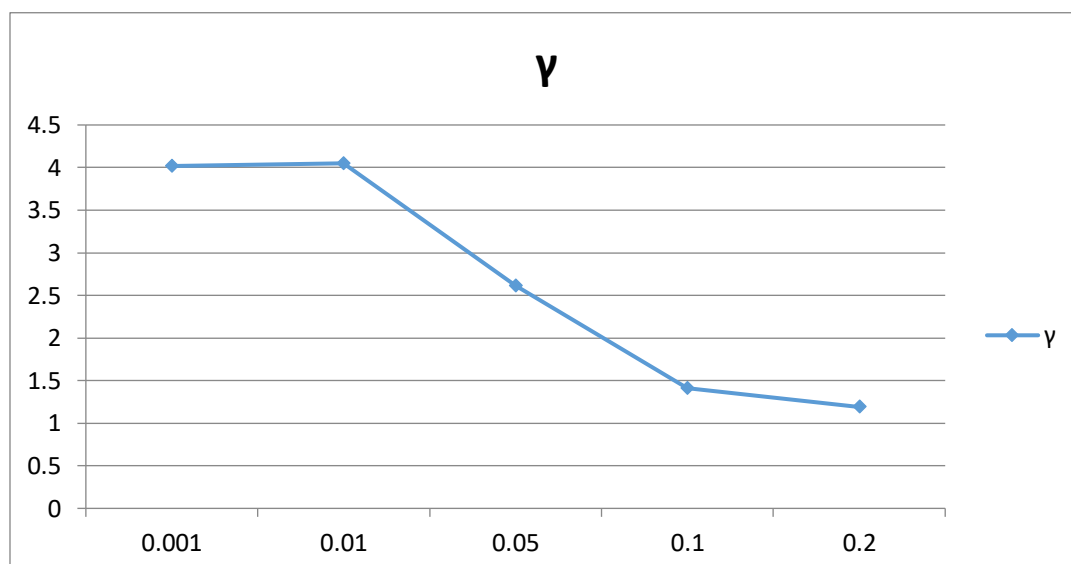


Рисунок 11 - Зависимость эффективности ингибитора коррозии стали от концентрации ингибитора коррозии тиомочевины

3.2 Исследование антикоррозионной активности ИК-16

Известно, что в качестве ингибиторов коррозии могут быть азотсодержащие шестичленные гетероциклы, в том числе и пиперидины. Нами изучено защитное действие ИК-16.

Таблица 2 - Зависимость антикоррозионных характеристик ингибитора коррозии ИК-16 от его концентрации

Образец	$S, 10^{-4} \text{ м}^2$	$\tau, \text{ Ч}$	Масса $m_0, \text{ г}$	Масса $m, \text{ г}$	$\Delta m = m_0 - m, \text{ г}$	Концентрация ингибитора, %	Скорость коррозии, 10 г/ч ($v = \Delta m / S \cdot \tau$)	Z, %	γ
1	9,54	120	5,4457	4,9648	0,4809	0	4,2007	-	-
2	9,08	120	5,3154	5,1415	0,1739	0,001	1,5959	62,01	2,63
3	10,73	120	6,0226	5,9675	0,0551	0,01	0,4279	89,81	9,8
4	11,35	120	6,9815	6,9482	0,0333	0,05	0,2444	94,18	17,18
5	11,35	120	6,6721	6,6403	0,0318	0,1	0,2334	94,44	17,99
6	12,8	120	7,0151	6,9743	0,0408	0,2	0,2656	93,67	15,81

Источник: получено и рассчитано автором

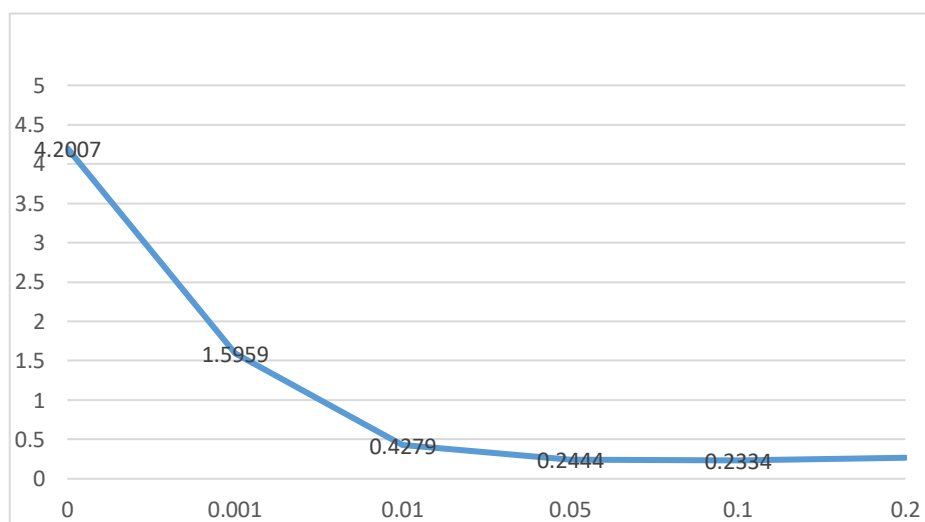


Рисунок 12 - Зависимость скорости коррозии стали от концентрации ингибитора коррозии ИК-16

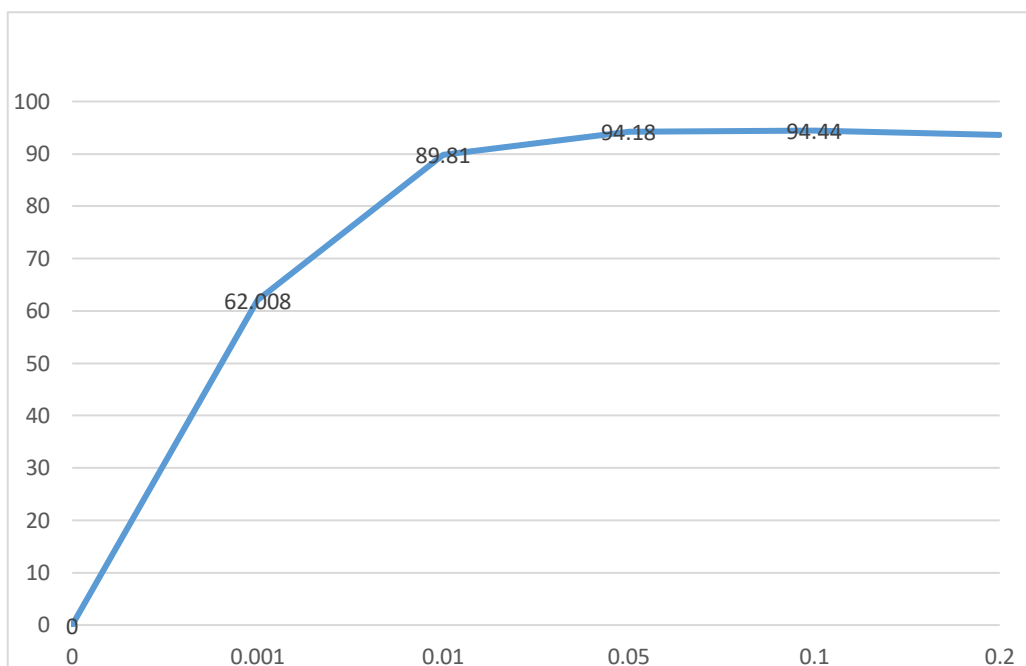


Рисунок 13 - Зависимость степени защиты коррозии стали от концентрации ингибитора коррозии ИК-16

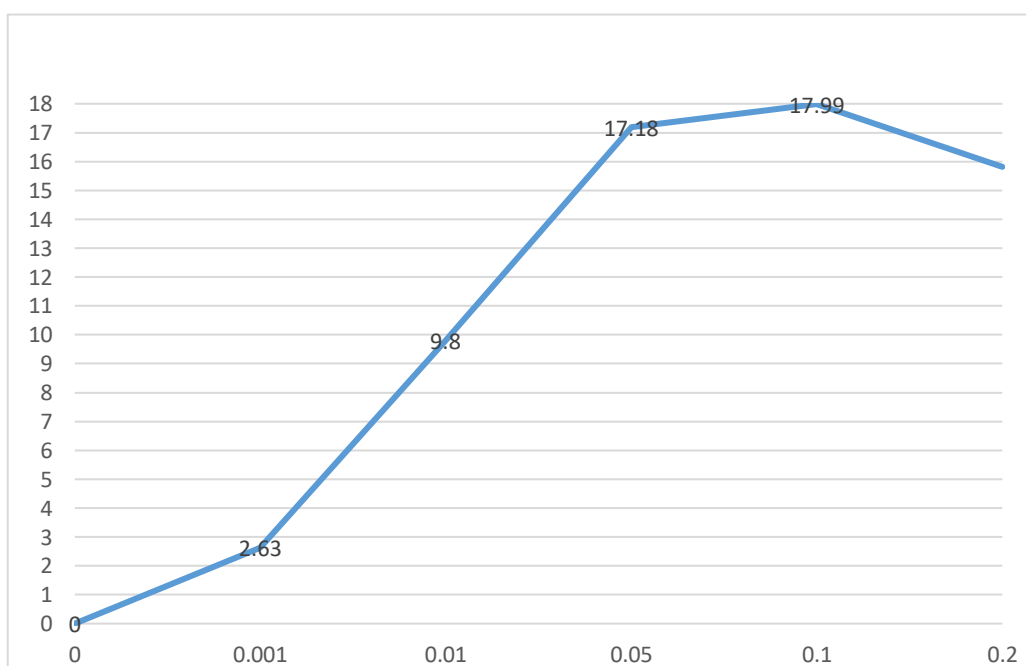


Рисунок 14 - Зависимость эффективности ингибитора коррозии стали ИК- 16 от его концентрации

3.3 Исследование антикоррозионной активности ИК-17

Таблица 3 - Зависимость антикоррозионных характеристик ингибитора коррозии ИК-17 от его концентрации

Образец	$S, 10^{-4} \text{ м}^2$	$\tau, \text{ Ч}$	Масса $m_0, \text{ г}$	Масса $m, \text{ г}$	$\Delta m = m_0 - m, \text{ г}$	Концентрация ингибитора, %	Скорость коррозии, 10^{-10} г/ч ($v = \Delta m / (S \cdot \tau)$)	Z, %	γ
1	9,54	120	4,9306	4,8417	0,0889	0	0,7765	-	-
2	9,08	120	5,1163	5,1084	0,0079	0,001	0,0725	90,66	10,71
3	10,73	120	5,9471	5,9414	0,0057	0,01	0,0442	94,30	17,56
4	11,35	120	6,6172	6,6103	0,0069	0,05	0,0506	93,48	15,34
5	11,35	120	6,6202	6,6143	0,0059	0,1	0,0433	94,42	17,93
6	12,8	120	6,9453	6,9385	0,0068	0,2	0,0442	94,30	17,56

Источник: получено и рассчитано автором

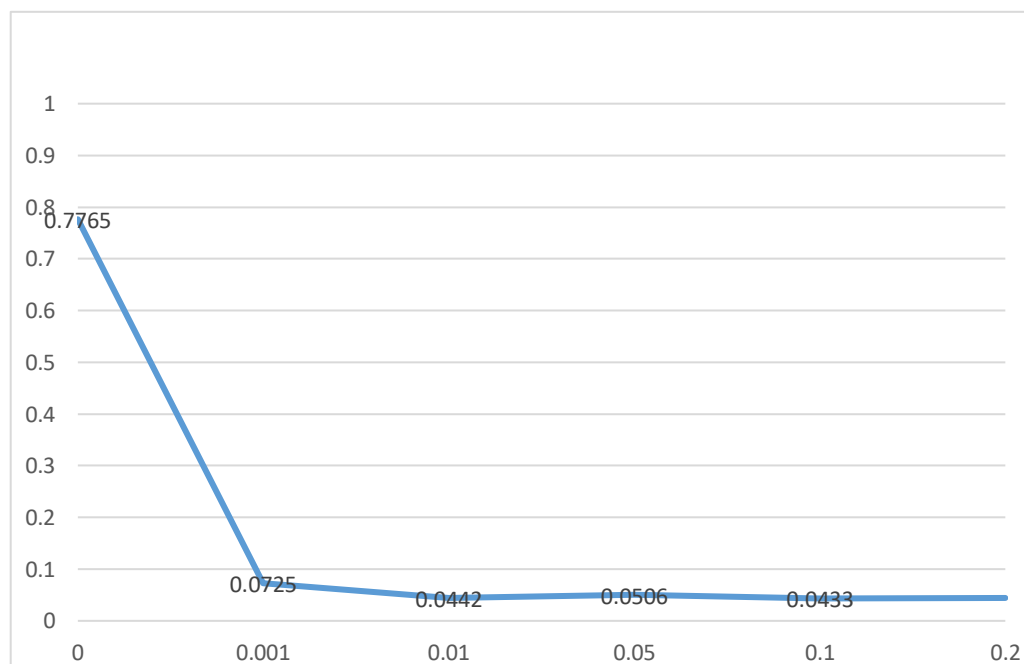


Рисунок 15 - Зависимость скорости коррозии стали от концентрации ингибитора коррозии ИК-17

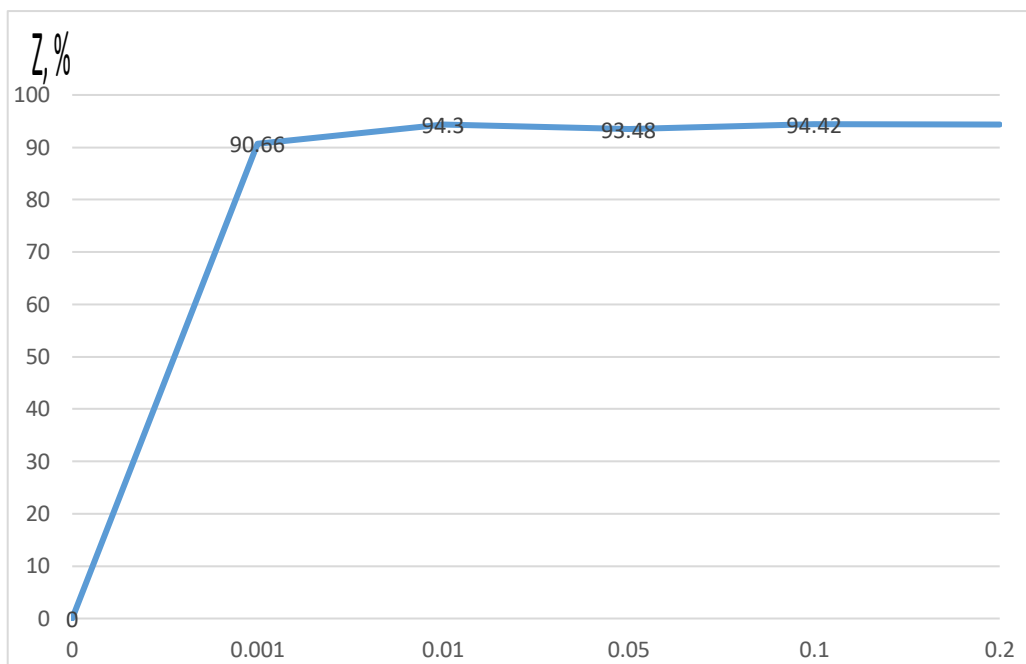


Рисунок 16- Зависимость степени защиты коррозии стали от концентрации ингибитора коррозии ИК-17

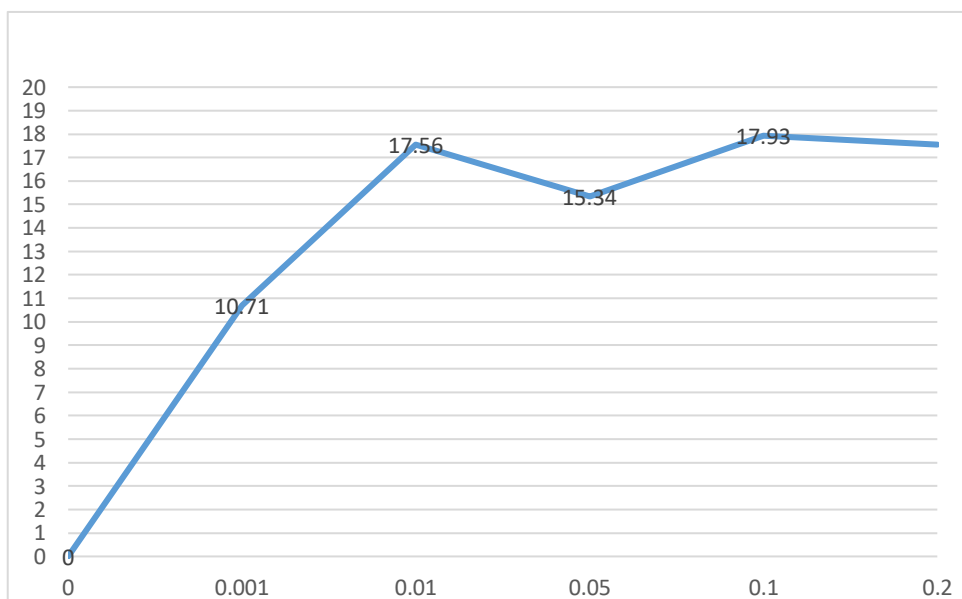


Рисунок 17 - Зависимость эффективности ингибитора коррозии ИК-17 стали от его концентрации

3.4 Исследование антикоррозионной активности ИК-18

Таблица 4 - Зависимость антикоррозионных характеристик ингибитора коррозии ИК-18 от его концентрации

Образец	$S, 10^{-4} \text{ м}^2$	$\tau, \text{ Ч}$	Масса $m_0, \text{ г}$	Масса $m, \text{ г}$	$\Delta m = m_0 - m, \text{ г}$	Концентрация ингибитора, %	Скорость коррозии, 10 г/ч ($v = \Delta m / S \cdot \tau$)	Z, %	γ
1	9,54	120	4,8115	4,6522	0,1593	0	1,3915	-	-
2	9,08	120	5,0962	5,0599	0,0363	0,001	0,3331	76,06	4,17
3	11,35	120	6,5922	6,5781	0,0141	0,1	0,1035	92,56	13,44
4	10,73	120	5,9271	5,9203	0,0068	0,01	0,0528	96,20	26,35
5	11,35	120	6,5911	6,5858	0,0053	0,05	0,0389	97,20	35,77
6	12,8	120	6,9166	6,9108	0,0058	0,2	0,0377	97,29	36,90

Источник: получено и рассчитано автором

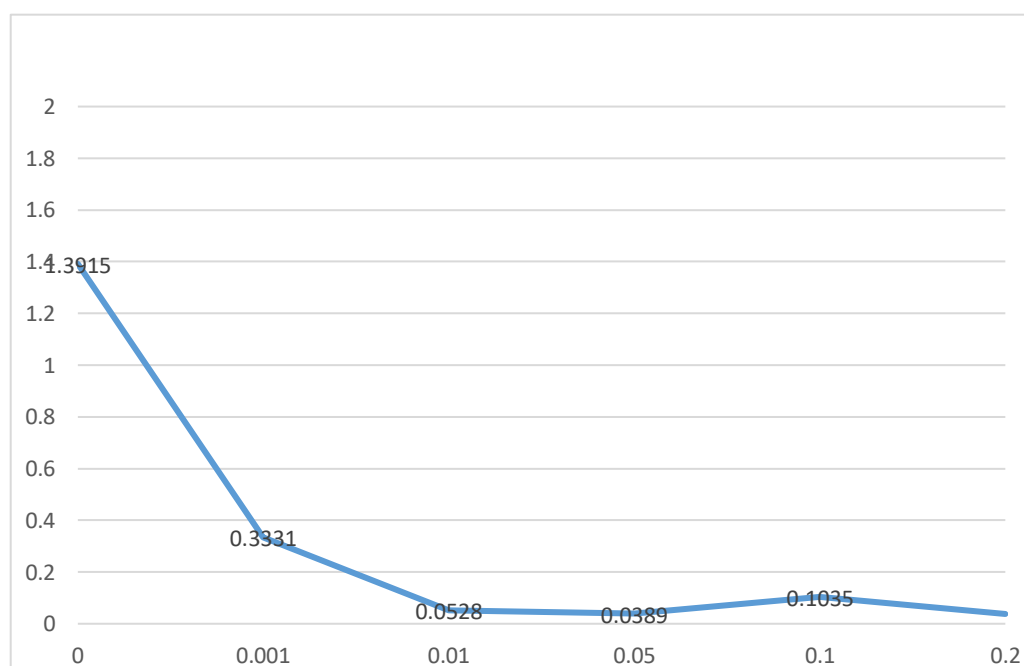


Рисунок 18 - Зависимость скорости ингибитора коррозии стали ИК-18 от концентрации .

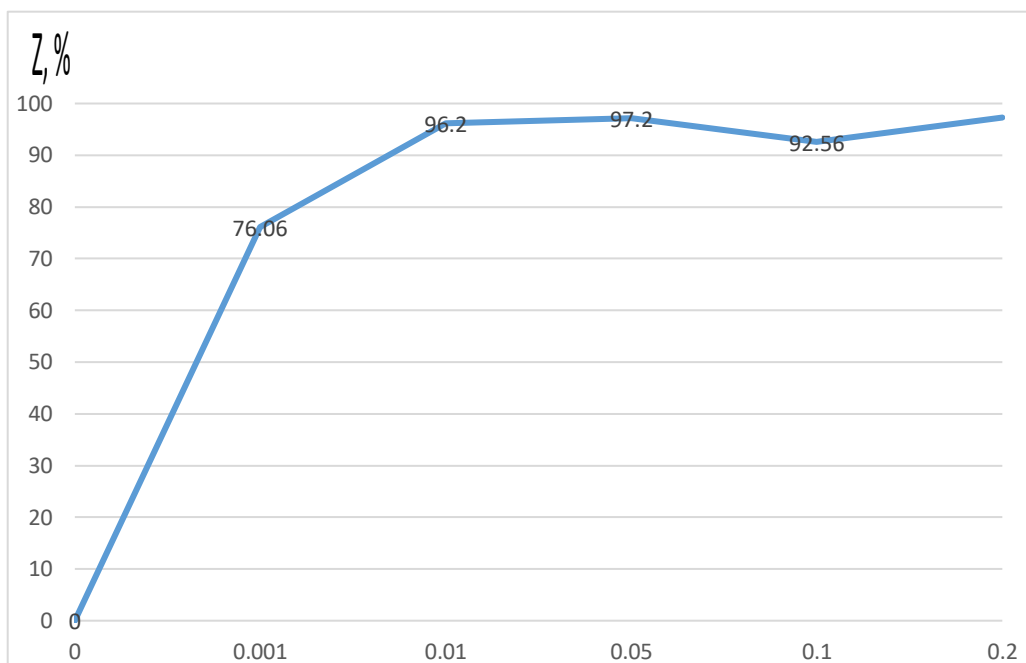


Рисунок 19 - Зависимость степени защиты коррозии стали от концентрации ингибитора коррозии ИК-18

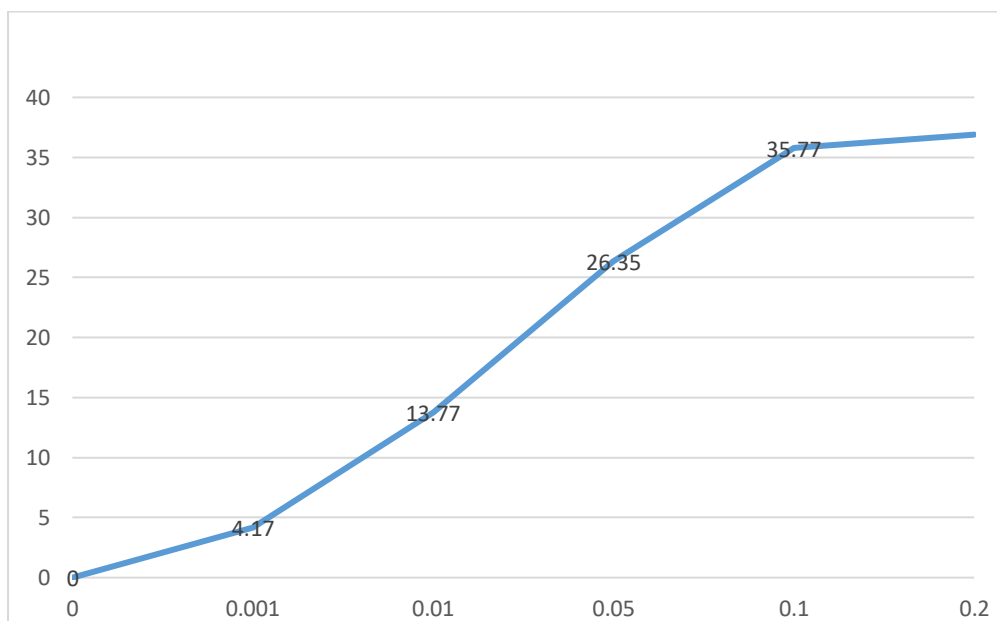
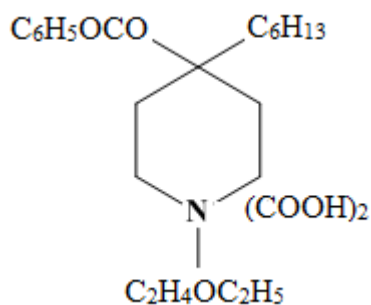


Рисунок 20 - Зависимость эффективности ингибитора коррозии стали ИК-18 от его концентрации

Таким образом, показано, что практически все изученные в этой серии соединения ИК-16-ИК-18 обладают активностью, ингибирующей коррозию металла, при этом степень защиты достигает 94-97%.

Наибольшую активность проявил ИК-17, обладающей самой длинной алкильной цепочкой.

3.5 Исследование антикоррозионной активности ИК-19



ИК-313
 $C_{24}H_{37}NO_7$
 $M = 451$
 $T_{пл} = 133 - 138^\circ C$
 $m = 0,95$

Таблица 5 – Зависимость антикоррозионных характеристик ингибитора коррозии ИК-19 от его концентрации

Образец	$S, 10^{-4} \text{ м}^2$	$\tau, \text{ Ч}$	Масса $m_0, \text{ г}$	Масса $m, \text{ г}$	$\Delta m = m_0 - m, \text{ г}$	Концентрация ингибитора, %	Скорость коррозии, 10 г/ч ($v = \Delta m / S \cdot \tau$)	Z, %	γ
1	11,28	120	5,5874	5,5463	0,0411	0,2	0,3036	89,73	9,735
2	11,31	120	5,9480	5,9105	0,0375	0,1	0,2763	90,65	10,7
3	10,8	120	5,5617	5,5243	0,0374	0,05	0,2631	91,09	11,23
4	12	120	6,2160	6,1815	0,0345	0,01	0,2394	91,9	12,33
5	10,808	120	5,8037	5,7459	0,0578	0,001	0,4522	84,92	6,63
6	11,323	120	6,4118	6,0101	0,4017	0	2,9556	-	-

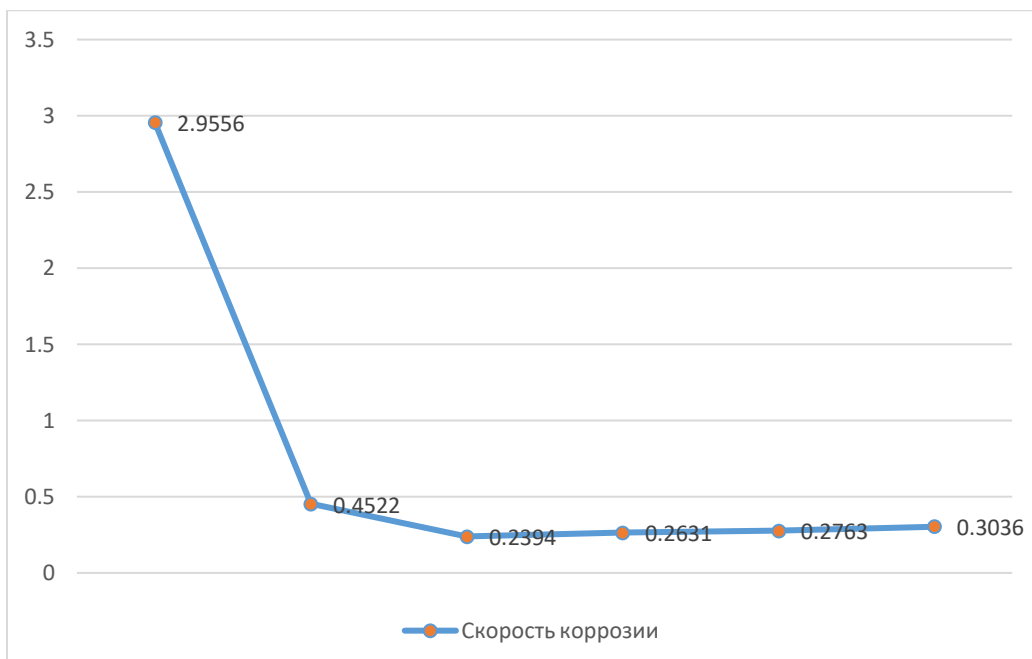


Рисунок 21 - Зависимость скорости коррозии от концентрации ингибитора ИК-19

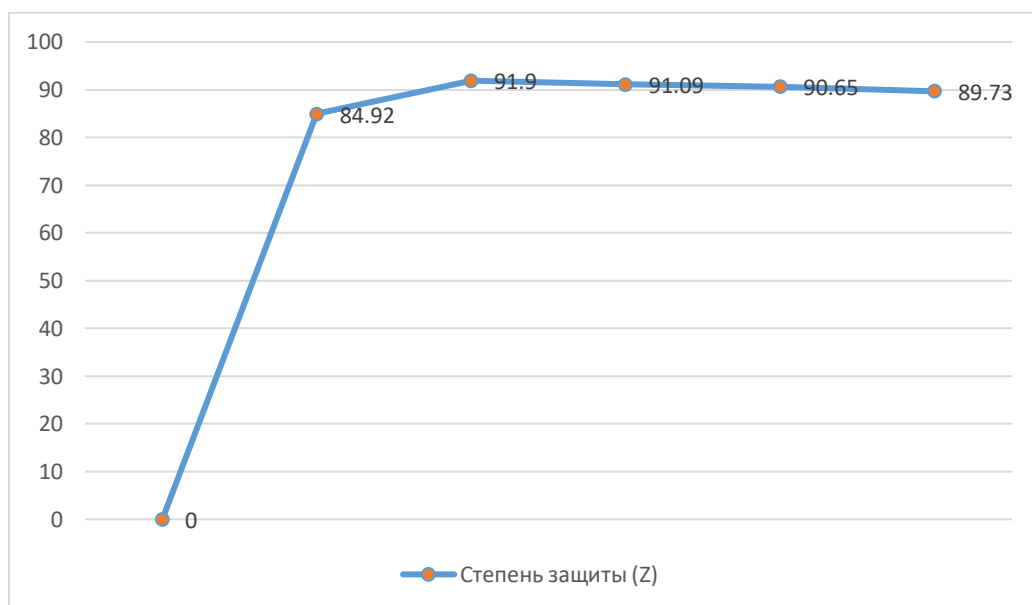


Рисунок 22 - Зависимость степени защиты коррозии от Концентрации ингибитора ИК-19

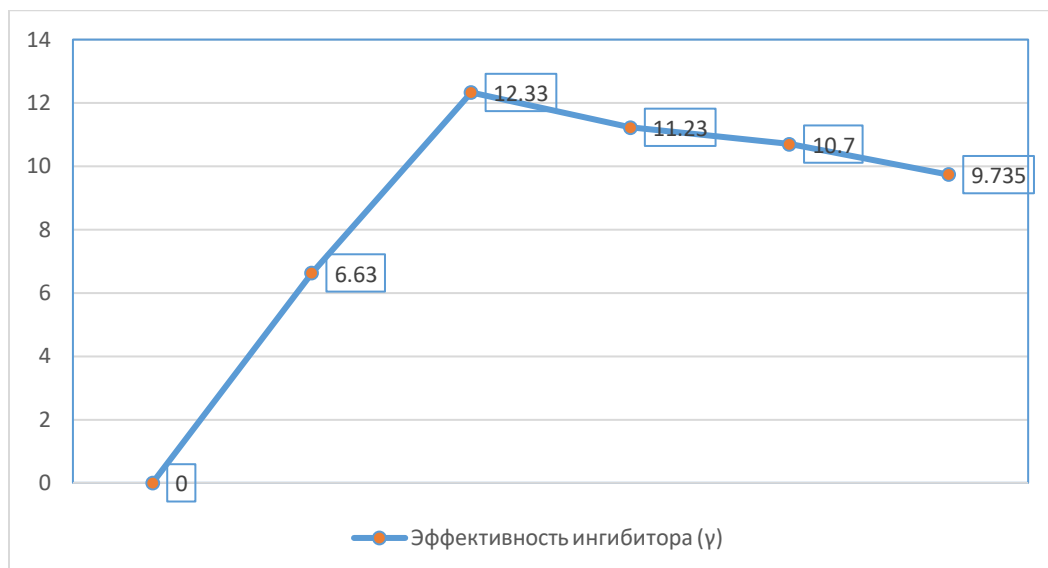
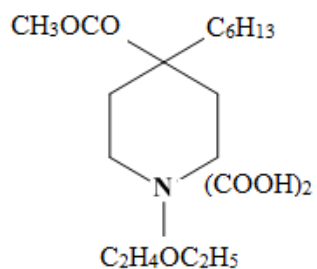


Рисунок 23 – Зависимость эффективности ингибитора коррозии от концентрации ингибитора ИК-19

3.6 Исследование антикоррозионной активности ИК-20



ИУ
 $C_{19}H_{35}NO_7$
 $M = 389$
 $T_{пл} = 138 - 140^{\circ}C$
 $m = 0,86$

Таблица 6 – Зависимость антикоррозионных характеристик ингибитора коррозии ИК-20 от его концентрации

Образец	$S, 10^{-4} \text{ м}^2$	$\tau, \text{ Ч}$	Масса $m_0, \text{ г}$	Масса $m, \text{ г}$	$\Delta m = m_0 - m, \text{ г}$	Концентрация ингибитора, %	Скорость коррозии, 10 г/ч ($v = \Delta m / (S \cdot \tau)$)	Z, %	γ
1	9,54	120	4,8115	4,6522	0,1593	0	1,3915	-	-
2	9,08	120	5,0962	5,0599	0,0363	0,001	0,3331	76,06	4,17
3	10,73	120	5,9271	5,9203	0,0068	0,01	0,0528	96,20	26,35
4	11,35	120	6,5911	6,5858	0,0053	0,05	0,0389	97,20	35,77
5	11,35	120	6,5922	6,5781	0,0141	0,1	0,0381	92,56	36,21
6	12,8	120	6,9166	6,9108	0,0058	0,2	0,0377	97,29	36,90

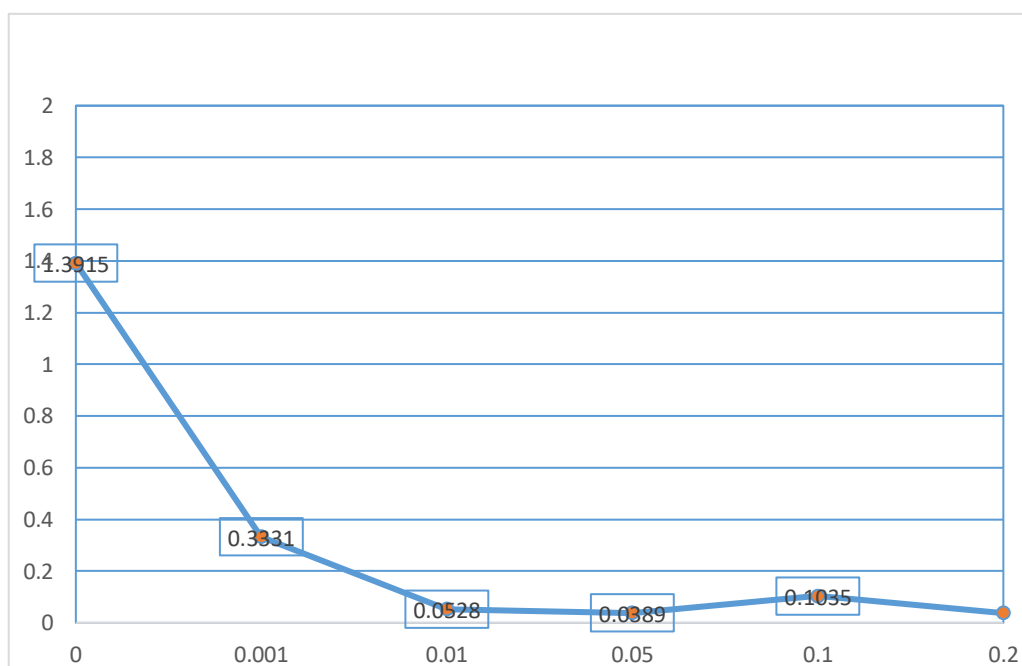


Рисунок 24 - Зависимость скорости ингибитора коррозии стали от концентрации ингибитора коррозии ИК-20

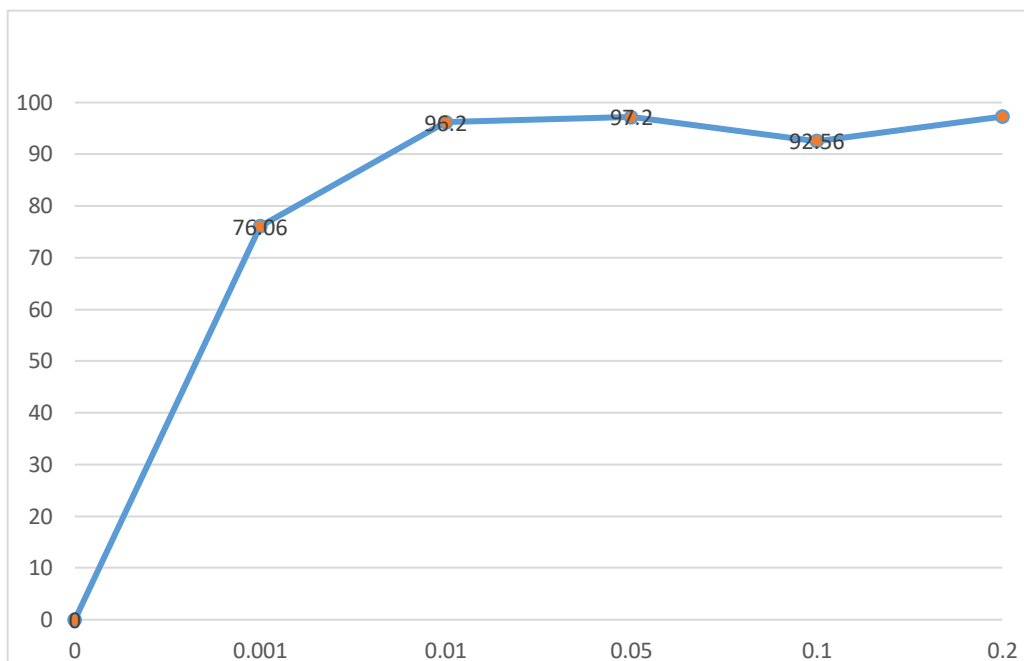


Рисунок 25 - Зависимость степени защиты коррозии стали от концентрации ингибитора коррозии

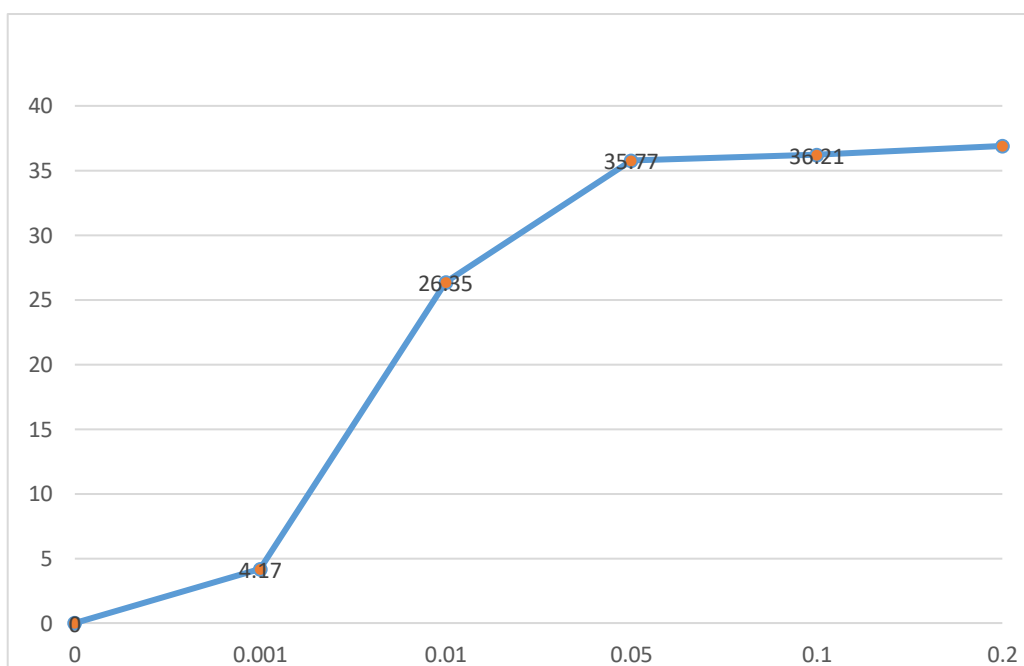


Рисунок 26 - Зависимость эффективности ингибитора коррозии от концентрации ингибитора ИК-20

В данной серии соединений ИК-19, ИК-20 исследовалось влияние ацильного остатка. Было показано, замена гидрофобной фенильной группы на ацильную приводит к увеличению противокоррозионной активности.

3.7 Зависимость защитного действия изученных ингибиторов коррозии от природы ингибитора

Анализ научной и патентной литературы показывает, что защитное действие ингибиторов коррозии определяется влиянием различных факторов, а ассортимент веществ, обладающих ингибирующей коррозией активностью достаточно широк. Однако универсальный ингибитор коррозии до сих пор не найден.

Из органических соединений наиболее широкое распространение получили ингибиторы на основе азотсодержащих соединений. аминам и их производным – солям аминов, четвертичным солям аммония, которые используются в настоящее время для предотвращения коррозии нефтепромышленного оборудования в нефтяной промышленности. При этом первенство в этой группе принадлежит четвертичным солям аммония.

Учеными показано, что введение в структуру аммониевых соединений полярных фрагментов, прерывающих гидрофобность углеводородных радикалов, повышает антикоррозионную активность.

С целью разработки эффективных антикоррозионных агентов для коррозионной защиты оборудования при добыче, транспортировке и переработки нефти нами изучен ряд производных пиперидина (ИК-16–ИК-20).

Для того чтобы расширить круг представлений о защитном действии изучаемых соединений, был изучены 4-алкилзамещенные производные с 6 и 7 атомами углерода. Производными полученных 4-алкилзамещенных пиперидолов являлись их сложные эфиры с различными арильными и алкильными радикалами при карбоксигруппе. Все соединения исследовались в виде их водорастворимых солей щавелевой кислоты – оксалатов.

Нами проведен анализ связи между химической природой молекулы соединения, используемой концентрации и защитным действием и показана высокая эффективность синтезированных соединений как ингибиторов коррозии и выявлена зависимость ингибирующих свойств производных 1-алкоксиалкил-4-алкинилпиперидолов от их строения (рисунок 17).

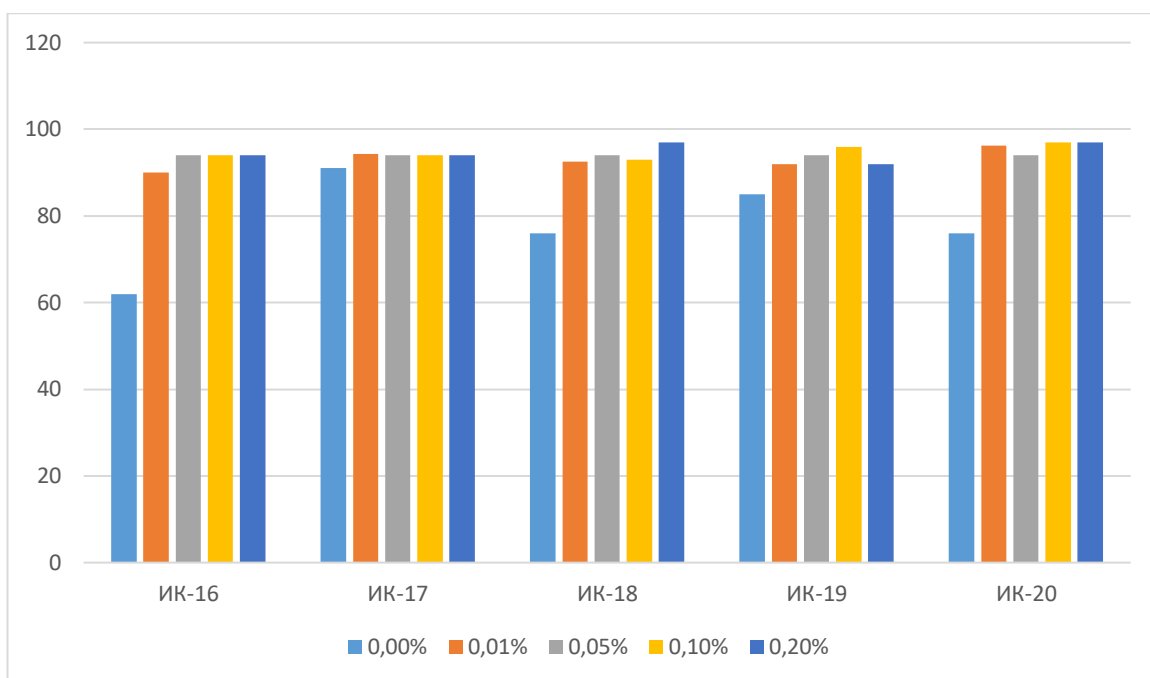


Рисунок 27 – Зависимость степени защиты коррозии от концентрации ингибиторов коррозии ИК-16–ИК-18

Так, было установлена зависимость антикоррозионного действия соединений от концентрации и было показано, что практически все изученные соединения обладают активностью, ингибирующей коррозию металла, при этом степень защиты достигает 94–97%. Лучшие результаты были достигнуты при использовании ИК-17, т.к. защитное действие (97%) проявлялось уже в концентрации 0,001%. В соединениях ИК-16, ИК-18 – ИК-20 ингибирующее коррозию действие отчетливо наблюдалось в концентрации 0,01%.

Таким образом, увеличение числа углеродных атомов в алкинильной группировке 4-положении пиперидинового кольца приводит к максимальному защитному действию замене терминального водорода при тройной связи на алкильную с 5 атомами углерода. Так как алкинильный радикал не связан непосредственно с атомом азота, то защитные свойства ингибитора при определенном начальном значении углеродной цепи достигают некоторого предела ($Z=90\%$), а при дальнейшем увеличении числа атомов углерода в цепи изменяются мало.

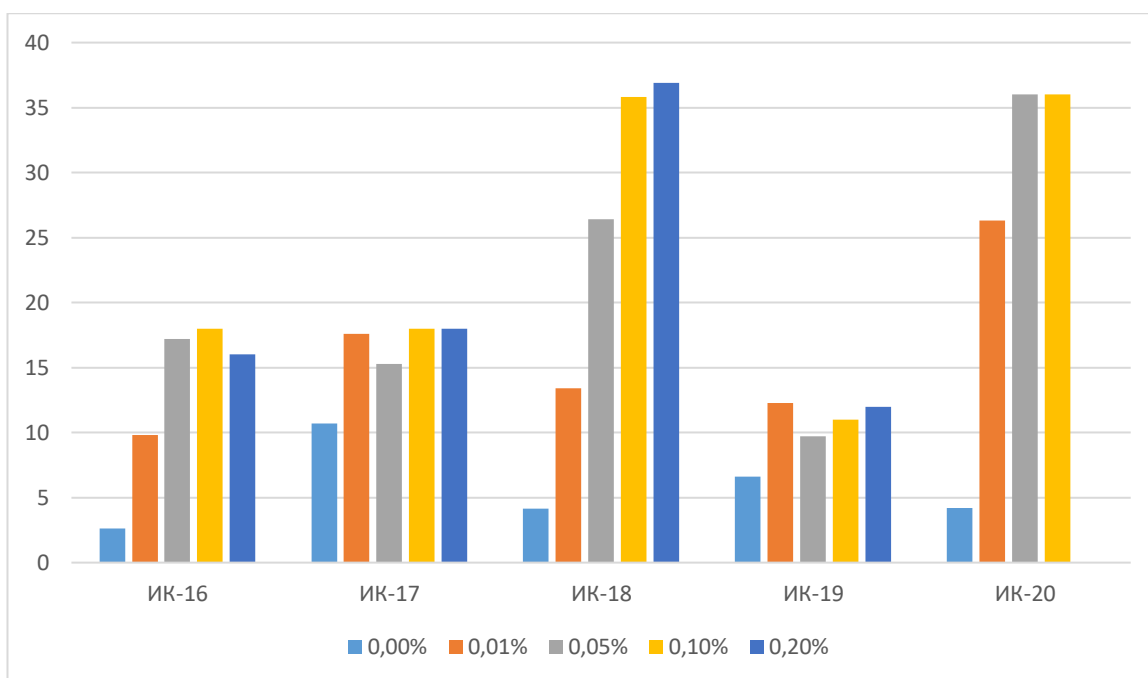


Рисунок 27 – Зависимость эффективности ингибитора коррозии от концентрации ингибиторов коррозии ИК-16–ИК-18

Из рисунка 18 можно видеть, что ингибиторы ИК-16 и ИК-17 примерно одинаковы по эффективности. Однако ингибирующее коррозию действие ИК-17 наступает при более низкой концентрации. Необходимо отметить, из всех соединений наибольшую эффективность показывают ИК-18 и ИК-19 в концентрации 0,1 и 0,2 %.

Анализ полученных результатов показал, необходимо дальнейшее изучение новых ингибиторов коррозии на основе производных пиперидина, которые могли бы обеспечивать высокий защитный эффект либо улучшение качества уже существующих антикоррозионных средств.

Заключение

1. Было изучено противокоррозионное действие производных 1-(2-этоксиэтил)-4-алкинил-4-ацилоксипиперидина (ИК-16–ИК-20) [52-54]. На основании данных гравиметрического анализа действия показано, что практически все изученные соединения обладают активностью, ингибирующей коррозию металлов, при этом степень защиты достигает 94–97%.

2. Проведен анализ связи между химической природой молекулы соединения, используемой концентрации и защитным действием и показана высокая эффективность синтезированных соединений как ингибиторов коррозии и выявлена зависимость ингибирующих свойств производных 1-алкоксиалкил-4-алкинилпиперидолов от их строения.

3. Была установлена зависимость антикоррозионного действия соединений от концентрации и было показано, что при использовании ИК-17 защитное действие (97%) проявлялось уже в концентрации 0,001%. В соединениях ИК-16, ИК-18 – ИК-20 ингибирующее действие отчетливо наблюдалось в концентрации 0,01%, т.е. удлинение алкинильной цепочки приводит к максимальному защитному действию.

4. Показано, что защитные свойства ингибитора до определенного значения длины алкильной цепи при тройной связи достигают некоторого предела ($Z \approx 90\%$), а при дальнейшем увеличении числа атомов углерода изменяются мало. Это связано с тем, что алкинильный радикал не связан непосредственно с положительно заряженным атомом азота.

5. Установлено, что замена гидрофобной фенильной группы на метильную положительно сказывается на защитном эффекте исследуемых соединений.

6. Анализ полученных результатов показал перспективность дальнейшего изучения новых ингибиторов коррозии на основе производных пиперидина, которые могли бы обеспечивать высокий защитный эффект либо улучшение качества уже существующих антикоррозионных средств.

По результатам работы опубликована 2 статьи в материалах международных конференций и тезисы 1 доклада на международных конференциях.

Оценка полноты решения поставленных задач. Экспериментальные задачи выполнены в полном объеме:

1. получены новые научные знания о противокоррозионных свойствах четвертичных производных пиперидина;

2. получены фармакологически приемлемые комплексы синтезированных соединений, которые показали высокую местноанестезирующую активность.

Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию полученных результатов. Полученные результаты могут быть использованы:

3. при целенаправленном поиске новых производных пиперидинового ряда, потенциально обладающих ингибирующим коррозию действием;

4. для расширения научных знаний по направленному поиску ингибиторов коррозии в ряду насыщенных азотсодержащих гетероциклов посредством научных публикаций и презентаций докладов на республиканских и международных конференциях.

Оценка научного уровня выполненного исследования в сравнении с лучшими достижениями в данной области. Работа по направленному поиску новых фармакологически активных веществ в ряду производных пиперидина проведена на высоком научно-теоретическом уровне, в основу ее легли сведения, известные из патентной и научно-технической литературы. Синтезированные вещества в виде оксалатов обладают защитным действием против коррозии стали.

Перечень сокращений

КС – коррозионная среда

РФЭС - рентген фотоэлектронная спектроскопия

ОЭС - оже-электронная спектроскопия

МСВИ - масс-спектрометрия вторичных ионов

ЛМС - лазерная масс-спектрометрия

СТМ - сканирующая туннельная микроскопия

АСМ - атомно-силовая микроскопия

ПАВ - поверхностно-активные вещества

ГОСТ - государственный стандарт

ЕСЗКС - единая система защиты от коррозии и старения

ИК – ингибитор коррозии

$S, 10^{-4} \text{ м}^2$ - площадь поверхности образца, м^2

$\tau, \text{ ч}$ - время испытания, ч

$Z, \%$ - степень защиты

Y – эффективность ингибитора коррозии

$T_{\text{пл}}$ – температура плавления

m_1 – масса образца, г

m_2 – масса образца после испытаний, г

$V_{\text{корр.}}$ – скорость коррозии образцов в неингибированной среде, в $\text{г}\cdot\text{м}^2\cdot\text{ч}^{-1}$

1

$V_{\text{к.з.}}$ – скорость коррозии образцов в ингибированной среде, в $\text{г}\cdot\text{м}^2\cdot\text{ч}^{-1}$.

Список использованной литературы

1. Pietro Pedefferri. Corrosion Science and Engineering, Springer Nature. Switzerland AG. – 2018 – P.25-30.
2. F. L. Laque and H. R. Copson (Eds.), The Corrosion Resistance of Metals and Alloys, Reinhold, New York.
3. G. Wranglen, An Introduction to Corrosion and Protection of Metals, Institute for Metallskydd, Stockholm, 1972.
4. M. G. Fontana and R. W. Staehle (Eds.), Advances in Corrosion Science and Technology, Vols. 1 (1970), 2 (1972), 3 (1973), 4 (1974), Plenum Press, New York.
5. DC Eden, MS Cayard, JD Kintz, RA Schrecengost, BP Breen, E Kramer, Corrosion 2003, Paper No. 376, Houston, TX, 2003.
6. Шейн А.Б., Денисова А.В. // Защита металлов. — 2006. — Т. 42, № 5. — С. 39-72.
7. M. Lebrinin, F. Bentiss, H. Vezin and M. Lagrenee, Corros. Sci., 48 (2006) 1279.
8. A.N.OËnal, A.A.AksuËt. Anti-Corros. Met. Mater., 47 (6), 33 (2000)
9. F.Bentiss, M.Lagrenee, B.Elmehdi, B.Mernari, M.Traisnel, H.Vezin. Corrosion, 58, 399 (2002)
10. M.Lagrenee, F.Bentiss, B.Elmehdi, B.Mernari, H.Vezin. EUROCORR-2004. Nice, 2004. P. 476
11. D.Chebabe, Z.Ait Chikh, N.Hajjaji, A.Srhiri, F.Zucchi. Corros. Sci., 45, 309 (2003)
12. M.A.Quraishi, S.Muralidharan, S.V.K.Iyer. Anti-Corros. Met.Mater., 47, 354 (2000)
13. K. F. Khaled, Electrochimica Acta 53 (2008) 3484.
14. K.Mansikkamaki, Ch.Johans, K.Kontturi. J. Electrochem. Soc., 153, B22 (2006)
15. P.G.Cao, J.L.Yao, J.W.Zheng, R.A.Gu, Z.-Q.Tian. Langmuir, 18, 100 (2002)
16. J.L.Yao, B.Ren, Z.F.Huang, P.G.Cao, R.A.Gu, Z.-Q.Tian. Electrochim. Acta, 48, 1263 (2003)
17. L. Tang, X. Li, Y. Si, G. Mu and G. Liu, Mater. Chem. and Phys., 95 (2006) 29.
18. Г.Н.Экилик, В. В.Экилик, В.В.Чернявина. Коррозия: материалы, защита, 26182004
19. V.V.Ekilik, V.V.Chernyavina, G.N.Ekilik, E.N.Balakshina, A.G.Бережная. In Proceedings of the 10th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. I. Ferrara University, Ferrara, 2005. P. 149
20. А.Р. Вартапетян, Ю.И.Кузнецов, С.В.Олейник. Коррозия: материалы, защита, 35292005
21. Сеферов Г.Г. и др. Материаловедение.– М.: ИНФРА-М, 2013 г.
22. Солнцев Ю.П. и др.Материаловедение.– М.: Академия, 2014 г.

23. Черепахин А.А. Материаловедение. – М.: Академия, 2014 г.
24. Fouad Bentiss et. al., Corrosion Science 51 (2009) 1628.
25. Вигдорович В.И. Контроль коррозионной агрессивности сероводородсодержащих сред и оценка эффективности способов защиты при непрерывной эксплуатации установок нефтегазовых производств / В.И. Вигдорович, А.П. Макаров // Практика противокоррозионной защиты. - 2015.- № 1. - С. 60–71.
26. Моисеева Л.С., Кондрова О.В. // Защита металлов. — 2005. — Т. 41, № 4. — С. 417-426.
27. Цыганкова Л.Е., Ким Я.Р. Новое поколение ингибиторов коррозии металлов для нефтехимической промышленности / В материалах XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. — М., 2007. — Т. 3. — 467 с.
28. Ингибиторы коррозии. Т.3 / Д.Л. Рахманкулов [и др.]. - М.: Изд-во Интер, 2005.-346 с.
29. Нарзуллаев А.Х., Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Изучение эффективности ингибитора коррозии ИКЦФ-1 в 1М HCl // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. – 2019. – № 2 (56) [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/6881>
30. E.Kalman. Electrochim. Acta, 46, 3607 (2001)
31. B.H.Loo, Z.F.Liu, A.Fujishima. Surf. Sci., 227, 1 (1990)
32. P.D.Cernota, H.A.Yoon, M.Salmeron, G.A.Somorjai. Surf. Sci., 415, 351 (1998).
33. Noncontact Atomic Force Microscopy. (Eds S.Morita, R.Wiesendanger, E.Meyer). Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 2002.
34. Villamizar W., Casales M., Gonzalez-Rodriguez J.G., Martinez L. // CO₂ corrosion inhibition by hydroxyethyl, aminoethyl, and amidoethyl imidazolines in water–oil mixtures // J. Solid State Electrochem.- 2007. - V. 11, №5. - P. 619-629.
35. Villamizar W., Casales M., Martinez L., Chacon-Naca J.G., Gonzalez-Rodriguez J.G. // Effect of chemical structure of hydroxyethyl imidazolines inhibitors on the CO₂ corrosion in water–oil mixtures// J. Solid State Electrochem.- 2008. - V. 12, №5. - P. 193-201.
36. W. Villamizar, M. Casales, J. G. Gonzales-Rodriguez and L. Martinez, Heterocyclic Compounds as Corrosion Inhibitors for Mild Steel: A Review// Mater. Corros., 57, 696 (2006). DOI: 10.36686/Ariviyal.CSER.2019.01.01.005.
37. Bereket G., Yurt A. Inhibition of the corrosion of low carbon steel in acidic solution by selected quaternary ammonium compounds // Anti-Corrosion Methods and Materials (ANTI-CORROS METHOD M). – 2002.- Vol. 49, №3.- P. 210-220.
38. G. Z. Olivares, M. J. H. Gayosso and J. L. M. Mendoza, G Zavala Olivares, MJ Hernández Gayosso, JL Mora Mendoza // Materials and Corrosion- 2007.- Vol. 58, №6.- P. 427-437.

39. Performance of oligomer 4-vinylpiperidine as a carbon dioxide corrosion inhibitor of mild steel Palmer J.W., Hedges W., Dawson J.L. // A Working Party Report on the Use of Corrosion Inhibitors in Oil and Gas Production.- European Federation of Corrosion.- 2004, London. – V.39.
40. Binks B.P., Fletcher P.D.I., Hicks J.T., Horsup D.I., Durnie W.H. Comparison of the Effects of Air, Carbon Dioxide and Hydrogen Sulphide on Corrosion of a Low Carbon Steel under Water and Its Inhibition by a Quaternary Ammonium Salt // Proceedings of NACE Corrosion. - 2005, Houston. - P. 05307.
41. Vinutha M.R., Venkatesha T.V. Review on Mechanistic Action of Inhibitors on Steel Corrosion in Acidic Media //Port. Electrochim. Acta. – 2016. Vol.34, №3.- doi.org/10.4152/pea.201603157
42. McMahon A.J. The mechanism of action of an oleic imidazoline based corrosion inhibitor for oilfield use // Colloids Surf., A. – 1991.- V. 59. – P. 187-208. - doi.org/10.1016/0166-6622(91)80247-L.
43. Singh A.K. Inhibition of Mild Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solution by 3-(4-((Z)-Indolin-3-ylideneamino)phenylimino)indolin-2-one// Industrial & Engineering Chemistry Research. - 2012. – Vol. 51, №8. – P. 3215-3223.
44. Delgado A., González-Caballero F., Hunter R., Koopal L., Lyklema J.- 2005.- Vol. 77, № 10.- P. 1753-1805.
45. ГОСТ 9.506-87. Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности. - Введ. 1988-01-07. - М.: Изд-во стандартов, 1988. -17 с.
46. Fiori-Bimbi M.V. et al. Corrosion inhibition of mild steel in HCL solution by pectin // Corrosion Science. – 2015. – V. 92. – P. 192-199.
47. M.Mihit, S.El Issami, M.Bouklah, L.Bazi, B.Hammouti, E.A.Addi, R.Salghi, S.Kertit. Appl. Surf. Sci., 252, 2389 (2006)
48. L.Cui , H.Chou, Z.Zhong, H.Zhu. In The 16th International Corros. Congress. Beijing, China, 2005. P. 17
49. M.Fonsati, F.Zucchi, G.Trabanelli. Electrochim. Acta, 44, 311 (1998)
50. M.Shaglouf, A.Shaban, G.Vastag, E.SzoÈ cs, E.Kalman. In Proceedings of the 10th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 2. Ferrara University, Ferrara, 2005. P. 773
51. E.SzoÈ cz, I.Bako, T.Kosztolanyi, I.Bertoti, E.Kalman. Electrochim. Acta, 49, 1371 (2004)
52. Искакова Т.К., Жунусбеков Н.М., Манапова С.Н., Сәруарова Г.М., Кинжибал И.С., Жумакова С.С. Разработка новых ингибиторов коррозии на основе производных пиперидина//Инновационные технологии – ключ к успешному решению фундаментальных и прикладных задач в рудном и нефтегазовом секторах экономики РК.-Том II.- Алматы 2019.-С. 484-487.
53. Iskakova T.K., Zhunusbekova N., Manapova S., Saruarova G., Kinzhybal I., Zhumakova, S. Yu V. Corrosion inhibitors on the basis of azacyclic compounds //18-th IUPAC International Symposium on Macromolecular-Metal

Complexes.- "ММС-18".- June 10-13.2019. -Russia, Moscow-Tver-Myshkin-Uglich-Moscow.- P. 150.

54. С.Н. Манапова, А.Т. Оспанова Разработка новых ингибиторов коррозии металлов// XXI Международная конференция «Химия и химическая технология в XXI веке»/Секция 1 «Химия и химическая технология неорганических веществ и материалов».- Томск 2020.-С.107-108.