

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева

Институт химических и биологических технологий

Кафедра «Химическая и Биохимическая инженерия»

УДК 665.622.43.046.6-52 (043)

На правах рукописи

Оспанова Асель Тлектесовна

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

Название диссертации Разработка ингибиторов коррозии металла на основе
органоминеральных композиций
Направление подготовки 7M07110 – Химические процессы и производство химических
материалов
Шифр и наименование специальности

Научный руководитель

Д.х.н., профессор

(ученая степень, звание)

Искакова Т.К.

подпись Ф.И.О.

" 16 " июня 2021 г.

Рецензент

Кандидат химических наук

(ученая степень, звание)

Орынбекова З.О.

подпись Ф.И.О.

" 17 " июня 2021 г.

Нормоконтроль

Д.х.н., профессор

(ученая степень, звание)

Искакова Т.К.

подпись Ф.И.О.

" 16 " июня 2021 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой

Химические процессы и промышленная экология

К.т.н., ассоциированный профессор

(ученая степень, звание)

Кубекова Ш.Н.

подпись Ф.И.О.

" 18 " июня 2021 г.

Алматы 2021

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

7M07110 – Химические процессы и производство химических материалов

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой
Химические процессы и промышленная
экология

(наименование кафедры)

К.т.н., ассоциированный профессор

(ученая степень, звание)

Рис Кубекова Ш.Н.

подпись Ф.И.О.

"18" июня 2021 г.



ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Оспановой Асель Тлектесовны
(Ф.И.О. обучающегося)

Тема: Разработка ингибиторов коррозии металла на основе органоминеральных композиций
(тема магистерской диссертации)

Утверждена приказом Ректора Университета № ___-п от "___" ___ 20__ г.

Срок сдачи законченной диссертации "14" июня 20__ г.

Исходные данные к магистерской диссертации: _____

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:


- а) Методы защиты металла от коррозии. Ингибиторы коррозии.
- б) Механизмы ингибирования коррозии органическими ингибиторами
- в) Поверхностные аспекты ингибиторов коррозии
- г) Изучение антикоррозионных свойств новых азациклических соединений.


ГРАФИК
подготовки магистерской диссертации


Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Задание 1: Анализ литературных данных по теме работы	Январь 2021	
Задание 2: Составление литературного обзора	Март 2021	
Задание 3: Определение эффективности ингибиторов коррозии	Март-апрель 2021	
Задание 4: Оформление основной части дипломной работы	Март-апрель 2021	

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		

Научный руководитель _____  _____ Искакова Т.К.
(подпись) (Ф.И.О.)

Задание принял к исполнению обучающийся _____  _____ Оспанова А.Т.
(подпись) (Ф.И.О.)

Дата

" 15 " июля 2021 г.

АННОТАЦИЯ

Работа посвящена разработке ингибиторов коррозии металла на основе органоминеральных композиций.

Добавление поверхностно-активного вещества является одним из многих способов подавления коррозии металлов, особенно на труднодоступных поверхностях, таких как внутренняя часть трубы, через которую сырая нефть транспортируется. Несмотря на популярность использования поверхностно-активных веществ в качестве ингибиторов коррозии, их реальное поведение внутри системы трубопроводов не совсем понятно.

Для противокоррозионной защиты металлов перспективным направлением является применение ингибиторов. Хорошую активность при этом показывают соединения, содержащие азатетрациклы, образующие на поверхности металла защитные слои, благодаря которым они обладают достаточно длительным действием.

Данная работа направлена на изучение противокоррозионной активности свойств азотсодержащих КСИ-1, КСИ-3, КСИ-6, КСИ-7 и органоминеральной композиции, включающей КСИ-3 и полифосфат натрия. Эти вещества впервые изучены в качестве ингибиторов коррозии на стали СТ-3 в агрессивной солянокислой среде. Исследования проводились для количественной оценки защитной способности ингибиторов и выявления наиболее эффективных ингибиторов гравиметрическим методом. Для сравнения противокоррозионной активности в агрессивных кислых средах была взята тиомочевина и полифосфат натрия.

Результаты исследований были представлены в виде таблиц и графиков.

Диссертационная работа выполнена в КазННТУ им. К.И. Сатпаева.

Магистерская диссертация состоит из 51 страниц, 9 таблиц, 29 рисунков и 56 литературных источников.

АНДАТПА

Жұмыс органоминаралды композициялар негізінде металл коррозиясының ингибиторларын жасауға арналған.

Беттік белсенді затты қосу металдардың коррозиясын басудың көптеген әдістерінің бірі болып табылады, әсіресе шикі мұнай тасымалданатын құбырдың ішкі бөлігі сияқты қол жетімді емес беттерде. Беттік-белсенді заттарды коррозия ингибиторлары ретінде қолданудың танымал болуына қарамастан, олардың құбыр жүйесіндегі нақты әрекеті толығымен анық емес.

Металдарды коррозияға қарсы қорғау үшін ингибиторларды қолдану перспективалы бағыт болып табылады. Жақсы белсенділікті металл бетінде қорғаныс қабаттарын құрайтын азагетероциклдер бар қосылыстар көрсетеді, соның арқасында олар ұзақ әсер етеді.

Бұл жұмыс құрамында КСИ-1, КСИ-3, КСИ-6, КСИ-7 азот бар қасиеттердің коррозияға қарсы белсенділігін және КСИ-3 және натрий полифосфатын қамтитын органоминаралды композицияны зерттеуге бағытталған. Бұл заттар алғаш рет агрессивті тұз қышқылы ортасында СТ-3 болатындағы коррозия ингибиторлары ретінде зерттелді. Зерттеулер ингибиторлардың қорғаныс қабілетін сандық бағалау және ең тиімді ингибиторларды гравиметриялық әдіспен анықтау үшін жүргізілді. Агрессивті қышқыл ортадағы антиокррозиялық белсенділікті салыстыру үшін тиомочевина мен натрий полифосфаты алынды.

Зерттеу нәтижелері кестелер мен графиктер түрінде ұсынылды.

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

Магистрлік диссертация 51 беттерден, 9 кестелерден, 29 суреттерден және 56 әдеби көздерден тұрады.

ABSTRACT

The work is devoted to the development of metal corrosion inhibitors based on organomineral compositions.

The addition of a surfactant is one of many ways to inhibit metal corrosion, especially on hard-to-reach surfaces such as the interior of a pipe through which crude oil is transported. Despite the popularity of surfactants as corrosion inhibitors, their actual behavior within a piping system is not entirely clear.

For anti-corrosion protection of metals, a promising direction is the use of inhibitors. Compounds containing azaheterocycles, which form protective layers on the metal surface, due to which they have a sufficiently long-term effect, show good activity.

This work is aimed at studying the anticorrosive activity of the properties of nitrogen-containing KSI-1, KSI-3, KSI-6, KSI-7 and an organomineral composition including KSI-3 and sodium polyphosphate. These substances were first studied as corrosion inhibitors on ST-3 steel in an aggressive hydrochloric acid environment. The studies were carried out to quantify the protective ability of inhibitors and to identify the most effective inhibitors by gravimetric method. Thiourea and sodium polyphosphate were used to compare the anti-corrosion activity in aggressive acidic media.

The research results were presented in the form of tables and graphs.

The dissertation work was carried out at KazNRTU named after K.I. Satpayev.

The master's thesis consists of 51 pages, 9 tables, 29 figures and 56 literary sources.

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	8
1	Литературный обзор	10
1.1	Механизм ингибирования коррозии органическими ингибиторами	10
1.2	Поверхностное действие ингибиторов коррозии	12
1.2.1	Общая структура ингибиторов коррозии	12
1.2.2	Адсорбция поверхностно-активных веществ на границе раздела воздух-вода	13
1.2.3	Агрегация сурфактанта в водном растворе	15
1.3	Микроэмульсии и эмульсии	16
1.3.1	Равновесное поведение микроэмульсионной фазы	16
1.4	Поверхность адсорбции в твердом и жидком виде	18
1.4.1	Природа границы раздела металл-водный раствор и электрический слой (EDL)	18
1.4.2	Изотермы адсорбции	21
1.4.3.	Классификация форм изотермы адсорбции	21
1.4.4	Механизмы адсорбции ПАВ	23
2	Экспериментальная часть	24
2. 1	Постановка задачи исследования и методы исследования	24
2.2	Проведение испытаний	25
2.2.1	Метод отбора проб	25
2.2.2	Оборудование, материалы и реактивы	26
2.2.3	Подготовка к исследованию	26
2.2.4	Тестирование	27
2.2.5	Обработка результатов	27
3	Результаты и обсуждение	29
3.1	Исследование противокоррозионных свойств потенциальных ингибиторов коррозии	29
3.1.1	Исследование противокоррозионной активности КСИ-6	30
3.1.2	Исследование противокоррозионной активности -КСИ-1	31
3.1.3	Изучение противокоррозионной активности КСИ-3	34
3.1.4	Изучение противокоррозионной активности КСИ-7	36
3.1.5	Изучение противокоррозионной активности полифосфата натрия	38
3.1.6	Изучение противокоррозионной активности композиции КСИ-3 и полифосфата натрия	41
3.1.7	Изучение противокоррозионной активности тиомочевины	43
	Заключение	45
	Список сокращений	47
	Список использованной литературы	48

ВВЕДЕНИЕ

Коррозия является одним из наиболее распространенных, дорогостоящих и широко распространенных промышленных проблем в современном мире. Коррозия происходит от латинского слова «corroder», что означает «грызть» [1]. Она определяется как деградация или разрыв связей между атомами в металле и образование термодинамически более стабильных соединений. Процессы коррозии ухудшают механические свойства и нарушают структурную целостность металла. В процессах разведки, добычи и переработки нефти и газа, идет постоянная борьба с коррозией из-за суровых условий, встречающихся в этой области [2].

Коррозия и образование накипи также считаются одними из наиболее важных проблем, влияющих на реальную производительность и экономичность промышленных систем водоснабжения, особенно опреснительных установок, процессов очистки воды, установок производства энергии и оборудования для охлаждения воды [3]. Каждая система водоснабжения имеет уникальную комбинацию металлов, потоков воды, качества воды и диапазона температур, которые необходимо учитывать при выборе подходящей программы для контроля за коррозией и образованием накипи. Фактически присутствие воды является существенным для процесса низкотемпературной коррозии, поэтому металлы, погруженные в воду, имеют тенденцию к коррозии из-за их термодинамической нестабильности. Даже чистая вода «без растворенных солей» вызывает коррозию из-за присутствия в ней кислорода [4].

Улучшение мониторинга коррозии, контроля и предотвращения может привести до значительного снижения себестоимости продукции.

Целью данной работы является разработка ингибиторов коррозии стали на основе органоминеральных композиций, изучение их защитного действия и эффективности торможения коррозионных процессов в агрессивной кислой среде.

Основные задачи исследования:

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

Исследовать защитные свойства потенциальных ингибиторов коррозии в агрессивной кислой среде;

Выбрать наиболее перспективное соединение для дальнейшего изучения антикоррозионных свойств;

Выявить важнейшие фрагменты химической структуры потенциальных ингибиторов коррозии, влияющие на их защитные свойства.

Научная новизна:

1. Впервые исследованные ингибиторы коррозии в кислой среде показали антикоррозионный эффект.

2. Впервые обнаружено, что в коррозионной среде защитная способность изученных ингибиторов возрастает с увеличением их концентрации, не переходя через крайние значения, что оказывает положительное влияние на их технологические свойства.

Теоретическая значимость работы заключается в научном обосновании возможности использования азациклических соединений и их органоинеральных композиций в качестве основы для создания высокоэффективных ингибиторов коррозии.

Практическое значение работы заключается в том, что были разработаны новые потенциальные ингибиторы коррозии, которые обладают лучшей защитной эффективностью при тех же условиях, чем стандартные препараты. Дальнейшее изучение ингибиторов коррозии позволит более подробно изучить механизм их действия и затем применить их для защиты металлических изделий, в том числе нефтегазового и нефтехимического оборудования.

Апробация работы.

1. Основные положения и результаты исследовательской работы представлялись и обсуждались Манапова С.Н., Оспанова А.Т. Разработка новых ингибиторов коррозии металлов // Мат. XXI Международной конференции «Химия и химическая технология в XXI веке». - Томск 2020.-Т.2. - С.107-108.

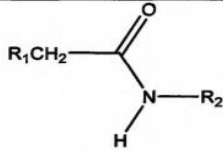
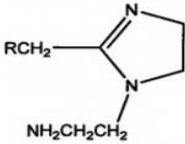
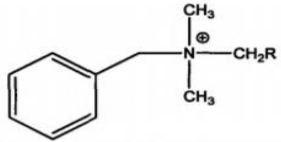
2. Жунусбекова Н.М., Оспанова А.Т. Новые ингибиторы коррозии на основе гетероциклических соединений // Мат. XXII Международной конференции «Химия и химическая технология в XXI веке». - Томск 2021.- Т.2-С.49-50.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Механизм ингибирования коррозии органическими ингибиторами

Ингибиторы коррозии, используемые на нефтяных месторождениях, являются органическими или ионными соединениями, которые используются в небольших концентрациях (менее 0,1 мас.%). Их часто относят к смешанным ингибиторам, так как в результате адсорбции на поверхности стали они 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 [5], амиды [6], имидазолины [7] или соли четвертичного аммония [8, 9], а также соединения, содержащие элементы P, S и O [10]. Молекулярные структуры для некоторых из наиболее часто используемых органических ингибиторов коррозии в нефтепромысловой системе приведены в таблице 1. Органические ингибиторы коррозии являются типичными поверхностно-активными агентами благодаря присутствию гидрофильных и гидрофобных фрагментов в одной и том же молекуле.

Таблица 1 - Основные молекулярные структуры ингибиторов коррозии нефтяных месторождений [10].

Chemical Name	Structure
Amide	
Primary amine	RCH_2NH_2
Imidazoline	
Quaternary ammonium ion	

-R and R₁ represent different alkyl groups.

Следует отметить, что, как правило, их молекулы имеют углеводородную цепь, присоединенную к полярной группе, длина которой варьируется (например, число атомов углерода от 12 до 18).

Однако механизм действия органических ингибиторов, используемых для уменьшения коррозии, до конца неясен. Полярная группа, содержащаяся в их структуре, взаимодействуя с поверхностью металла, вытесняет молекулы воды с его поверхности в соответствии с рисунком 1.

Адсорбция ингибитора коррозии из водного раствора на поверхность металла обусловлена влиянием как полярной головной группой, так и углеводородной хвостовой группой, при этом концентрация ингибитора оказывает сильное влияние на ингибирование коррозии.

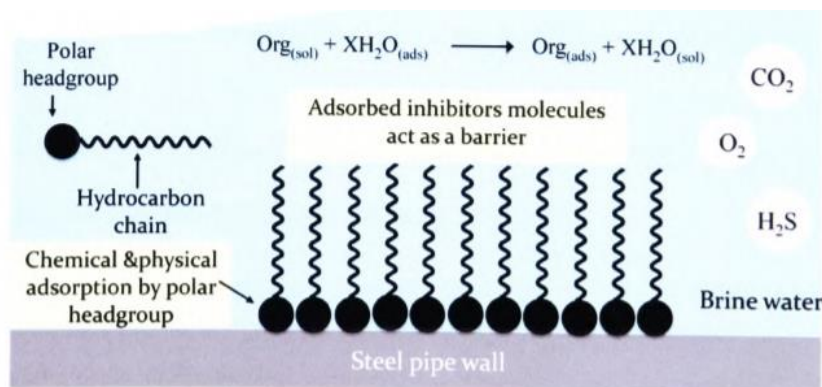


Рисунок 1 - Схема действия нефтяного ингибитора коррозии [10].

При низких концентрациях ингибитор адсорбируется параллельно или под небольшим наклоном к поверхности стали [11]. По мере увеличения объемной концентрации большее число молекул поверхностно-активного вещества адсорбируется на поверхности металла, и, как следствие, «хвостовые» гидрофобные группы образуют плотный слой, покрывающий поверхность металла, отделяющую ее от водной фазы, тем самым защищая металл от коррозии.

При достижении критической концентрации мицелл достигается однослойное покрытие, и хвостовые группы располагаются параллельно друг другу и перпендикулярно поверхности металла [11], которая, в свою очередь, становится гидрофобной.

Макмахон и сотрудники показали, что адсорбция олеин замещенного имидазолина на стальных поверхностях дает полностью гидрофобную поверхность, не имеющую сродства к воде [12]. Следовательно, считается, что адсорбированные молекулы ингибитора коррозии действуют как водонепроницаемый барьер между агрессивной водной фазой и стальной трубой.

Исследование, проведенное Ramachandran и сотрудниками [13, 14] по ингибированию коррозии железа рядом производных имидазолина предполагает самостоятельную сборку и однослойный механизм ингибирования коррозии. Модель предполагает следующее:

Критерии эффективного ингибитора коррозии:

1) Адекватная растворимость и скорость переноса ингибитора из раствора в поверхность металла;

2) Сильное связывание поверхностно-активных головных групп с поверхностью металла;

3) Самосборка головных групп для формирования плотного и упорядоченного слоя.

Самосборка углеводородных хвостов с образованием гидрофобного барьера.

Коммерчески доступные ингибиторы коррозии, используемые на нефтяных месторождениях, обычно содержат до шести поверхностно-активных органических соединений, растворенных в растворителе-носителе. Растворитель-носитель может быть водой, спиртом или углеводородом. Для ингибиторов, используемых в очень холодных условиях, требуется растворитель с низкой температурой замерзания, например, этиленгликоль. Для уменьшения любого воздействия на водонефтяное разделение в состав композиций могут быть включены деэмульгаторы [10].

1.2 Поверхностно-активные свойства ингибиторов коррозии

1.2.1 Общая структура ингибиторов коррозии

Как указывалось ранее, органические ингибиторы коррозии по своей природе из-за присутствия как гидрофильных, так и гидрофобных фрагментов в одной и той же молекуле являются поверхностно-активными веществами. Пример часто используемого ингибитора коррозии показан на рисунке 2. Амфифильная природа ингибиторов коррозии не использовалась полностью при интерпретации их эффективности ингибирования коррозии до недавнего времени [15, 16].

Как известно, поверхностно-активные вещества представляют собой амфифильные молекулы, включающие гидрофильную (обычно называемая головной группой) и гидрофобную часть (часто называемая как хвостовая группа) в соответствии с рисунком 2. Молекула поверхностно-активного вещества может состоять из одной, двух или трех хвостовых групп.

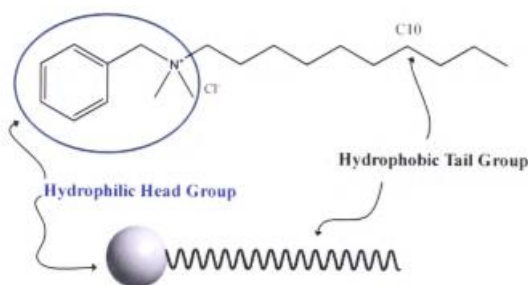


Рисунок 2 – Принципиальная структура ингибитора коррозии алкилбензилдиметиламмонийхлорида (CnBDMAC)

Поверхностно-активные вещества классифицируются в соответствии с характером их головной группы:

1) с анионными головными группами (сульфонаты, сульфаты и карбоксилаты).

2) с катионными головными группами. Обычно представляют собой соединения четвертичного аммония или алкилпиридиния.

3) цвиттерионные поверхностно-активные вещества. Представляют собой поверхностно-активные вещества как с положительными, так и с отрицательными группами, присутствующие в головной группе, включают бетаины и сульфобетаины.

4) неионные поверхностно-активные вещества. Подавляющее большинство неионных поверхностно-активных веществ содержат полиоксиэтиленовую группу [17].

1.2.2. Адсорбция поверхностно-активных веществ на границе раздела воздух-вода

Когда молекула поверхностно-активного вещества добавляется в воду, гидрофильная головная группа находится в среде аналогичной себе полярности, но гидрофобная хвостовая группа нет [18]. По этой причине оно имеет тенденцию распределяться на поверхности раздела фаз между раствором и воздухом и интерфейсом между водой и воздухом. На поверхности раздела хвостовая группа обращена в сторону воздуха, а головная группа остается в воде. Распределение молекул ПАВ на поверхности раздела воздух-вода снижает разницу полярности между воздухом и водой и, следовательно, снижает поверхностное натяжение. Поверхностное натяжение уменьшается с увеличением концентрации поверхностно-активного вещества по мере того, как количество адсорбированного поверхностно-активного вещества увеличивается и достигает значения насыщенности в соответствии с рисунком 3 [19].

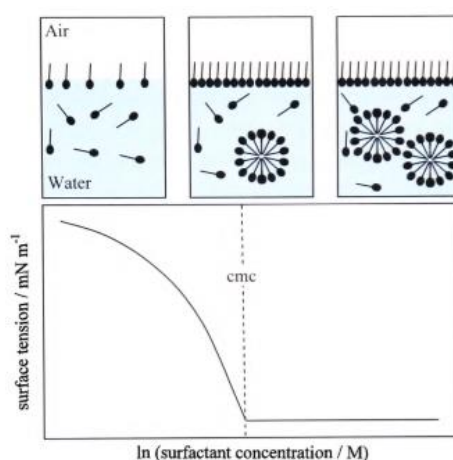


Рисунок 3 - Влияние адсорбции поверхностно-активного вещества на границе раздела воздух-вода на поверхностное натяжение раствора

Для незаряженного растворенного вещества поверхностное натяжение изменяется в зависимости от растворенная активность по уравнению адсорбции Гиббса (1.1) [20]

$$\Gamma = - \left(\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln a} \right) \quad (1.1)$$

где γ - поверхностное натяжение;

F - поверхностная избыточная концентрация в воздухе и воде;

R - газовая постоянная;

T - абсолютная температура;

a - активность поверхностно-активное вещество.

Уравнение адсорбции Гиббса показывает, что F является положительным, когда поверхность напряжение снижается при добавлении поверхностно-активного вещества. Положительные значения F указывают на то, что концентрация поверхностно-активного вещества на поверхности выше, чем в объеме раствора. Поверхностное натяжение чистой воды ($72 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ при 293 К) может быть уменьшено до примерно $30\text{-}35 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ путем добавления поверхностно-активного вещества с достаточно длинной углеводородной цепочкой [21]. Приведенное выше уравнение применимо к неионным поверхностно-активным веществам, нейтральным молекулам или ионным поверхностно-активным веществам в присутствии избытка неорганических электролитов.

Для одновалентных ионных поверхностно-активных веществ с одновалентными противоионами (1:1, ионные поверхностно-активные вещества) и отсутствии электролита, для поддержания локальной электрической нейтральности, и анионы, и катионы адсорбируются на поверхности, поэтому в уравнении Гиббса требуется множитель два. Модифицированное уравнение для ионных поверхностно-активных веществ (1.2) [22]:

$$\Gamma = - \left(\frac{1}{2RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln a} \right) \quad (1.2)$$

Если неадсорбированный электролит присутствует в большом избытке, то для ионных поверхностно-активных веществ 1:1, уравнение адсорбции Гиббса сводится к уравнению (1.2).

1.2.3. Агрегация сурфактанта в водном растворе

По мере того, как все больше и больше молекул поверхностно-активного вещества добавляются в раствор, это в конечном итоге становится энергетически более выгодным для них, чтобы сформировать агрегаты в объеме раствора, а не адсорбироваться дальше на границе раздела фаз. Концентрация, при которой это происходит, называется критической концентрацией мицелл [23]. Строение поверхностно-активной мицеллы схематично представлено на рисунке 4.

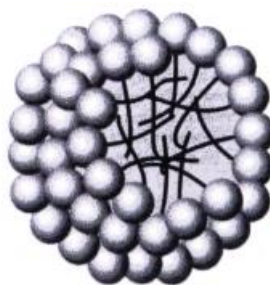


Рисунок 4 - Принципиальная схема мицеллы ПАВ

Мицелла представляет собой совокупность молекул поверхностно-активного вещества с гидрофильными головными группами, направленными в объем раствора, и гидрофобными хвостами по направлению к внутреннему пространству мицеллы. Внутри мицеллы молекулы воды практически отсутствуют, и, таким образом, энергетически неблагоприятных взаимодействий углеводород-вода не происходит [24].

Как правило, мицеллы могут существовать в сферической, палочковидной и дискообразной форме структуры в зависимости от длины углеводородной цепи, размера гидрофильной головной группы и числа агрегации (количество сурфактантов молекулы, включающих мицеллу) [25].

Мицелизация является обратимым химическим процессом. Существует условие равновесия мицеллообразования между молекулами ПАВ в мицеллах и молекулами на насыщенной поверхности. КМК в водном растворе является характерным свойством для поверхностно-активного вещества при заданной температуре и концентрации неорганического электролита. Мицеллы могут образоваться только тогда, когда температура выше точки Краффта. Точка Краффта является температурой (точнее, узким температурным интервалом), выше которой растворимость поверхностно-активного вещества в водном растворе резко возрастает [26].

1.3 Микроэмульсии и эмульсии

1.3.1. Равновесное поведение микроэмульсионной фазы

Что касается границы раздела воздух-вода, поверхностно-активные вещества адсорбируются на границе раздела масло-вода. Вода и углеводородные масла при их совместном использовании обычно разделяются на две части. Когда поверхностно-активное вещество добавляется в такую систему, имеет место его состояние с самой низкой энергией, когда оно адсорбируется на границе раздела с головной группой в водной фазе и хвостовой группой в масляной фазе. В этом случае, адсорбция так же продолжается до тех пор пока не достигается критическая концентрация, известная как критическая концентрация микроэмульсии [27]. В этой концентрации, агрегаты образуются либо в водной фазе, масляной фазе.

Микроэмульсии представляют собой термодинамически стабильные дисперсии масла и воды, стабилизированные сурфактантом. Микроэмульсии обычно выглядят прозрачными, потому что размер диспергированной капли обычно составляет 5-50 нм и они похожи по структуре на мицеллы в том, что они располагаются так, что часть поверхностно-активного вещества с полярностью как у растворителя находится снаружи агрегата, а другая удерживается в ядре. Таким образом, для равных объемов нефти и воды, если агрегаты образуются в водной фазе, головные группы находятся снаружи, и если агрегаты образуются в углеводородном масле, то хвостовые группы находятся снаружи. Микроэмульсия образуется в системе ПАВ + вода + масло, где концентрация поверхностно-активного вещества выше, зависит от предпочтительной кривизны молекулярного поверхностно-активного слоя вещества. Предпочтительная кривизна поверхностно-активного монослоя контролируется геометрической упаковкой адсорбированных молекул. Коэффициент упаковки P (1.3) может быть определен как [28, 29]:

$$p = \frac{A_h}{A_t} \quad (1.3)$$

где A_h - эффективная площадь хвостовой группы сурфактанта;
 A_t - эффективная площадь хвостовой группы сурфактанта.

Микроэмульсионная система Winsor I содержит агрегаты типа «масло в воде» водная фаза плюс избыток масляной фазы в соответствии с рисунками 1–6). Предпочтительная кривизна монослоя для этой системы положительна (т.е. эффективная площадь головной группы больше чем эффективная площадь области цепи, $P > 1$). В качестве альтернативы можно рассмотреть Winsor II Микроэмульсионную систему, которая содержит агрегаты вода-в-масле (без масла) в масляной фазе плюс избыток водной фазы, где предпочтительная кривизна монослоя отрицательна. Между этими двумя случаями, когда кривизна равна нулю, обычно формируется трехфазная система. Третья фаза может быть

либо двуфазной непрерывной микроэмульсией которая состоит из областей положительной и отрицательной кривизны (с нулевой сетью кривизны), или пластинчатая фаза с плоскими массивами поверхностно-активного вещества и чередующимися слоями масла и вода. Две другие фазы - это избыток масла и воды. Такая система называется Winsor III системой [30, 31].

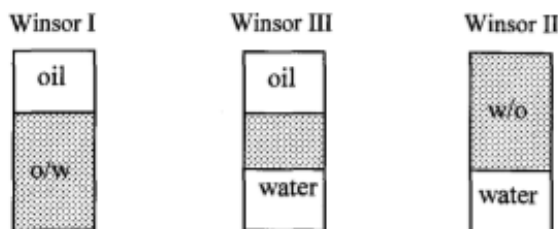


Рисунок 5 - Схематическое изображение перехода от двухфазной системы с микроэмульсией масло-в-воде (Winsor I) для трехфазной система с двуфазной непрерывной микроэмульсией (Winsor III) к двухфазной система с капельной микроэмульсией вода-в-масле (Winsor II) заштрихованные области представляют микроэмульсии

В системах Winsor I, II и III система может принимать спонтанные кривизна, так как капли могут свободно набухать или сжиматься за счет более или менее сольubilизации избыточной дисперсной фазы до тех пор, пока предпочтительный размер капель (и, следовательно, предпочтительная кривизна монослоя) не будет достигнута при равновесии. Возможно произвести изменение кривизны, изменяя относительные размеры головной группы сурфактанта и хвостовой группы, следовательно, приводя к прогрессированию Winsor (Winsor I \rightarrow Winsor III - * • Winsor II).

Если система ПАВ + вода + масло изначально представляет собой микроэмульсию Winsor I с заполнителями положительной кривизны, изменение определенных параметров системы может уменьшить эффективную площадь головной группы или увеличить эффективную площадь хвостовой группы. Это, в свою очередь, снижает P , уменьшает кривизну и заставляет систему двигаться через прогрессию Winsor I \rightarrow Winsor III - * Winsor II, известную как микроэмульсионная фазовая инверсия [32, 33].

Несколько факторов могут вызвать это прогрессирование, и они зависят от природы сурфактанта. Изменение молекулярной структуры поверхностно-активного вещества приводит к изменению эффективной площади головной и хвостовой групп и, следовательно, влияет на предпочтительную кривизну.

Для неионных поверхностно-активных веществ, температурные эффекты велики [34]. При низких температурах агрегаты в форме в водной фазы (Winsor I), при повышении температуры имеет место эффект обезвоживания головной группы поверхностно-активного вещества, при этом происходит уменьшение A_n и P , и, таким образом, вызывается фазовая инверсия из массы в микроэмульсию. Изменение кривизны ионных поверхностно-активных веществ может быть достигнуто путем добавления электролита в систему. Это вызывает

отталкивание между заряженными головными группами, таким образом уменьшая кривизну монослоя [35].

1.4 Поверхность адсорбции в твердом и жидком виде

1.4.1. Природа границы раздела металл-водный раствор и электрический слой (EDL)

При помещении в водный раствор большинство твердых поверхностей становятся заряженными. Различные процессы могут привести к появлению заряда, такие как, например, ионы, адсорбирующиеся на поверхности. Как известно, большинство оксидов металлов часто отрицательно заряжаются при контакте с водным нейтральным раствором в результате диссоциации воды на протоны и гидроксильные группы (OH^- , H^+) на поверхности металла. Эти поверхностные заряды вызывают электрическое поле, которое притягивает противоионы для поддержания электрической нейтральности. Слой, образующийся на поверхности металла, состоящий из заряженных частиц и противоионов, называется «двойным электрическим слоем» [36].

Концепцию существования двойного слоя на плоской поверхности металла при контакте с водным раствором впервые предложил Гельмгольц [3] в 1879 г. Эта первая теоретическая модель предполагала наличие компактного слоя ионов при контакте с заряженной металлической поверхностью.

Следующая модель, предложенная Гуи [37] и Чепменом [38], включает в себя образование двойного диффузного слоя, в котором накапливаются ионы, благодаря распределению Больцмана, который располагается на некотором расстоянии от твердой поверхности.

В дальнейших разработках Стерн [39] предположил, что поверхность раздела твердое тело-жидкость включает в себя как жесткий слой Гельмгольца, так и диффузный Гуи и Чепмена. На специфическую адсорбцию ионов на поверхности металла Грэхем указал в 1947 году [40]. В 1963 году Вокрис и отметили роль растворителя на границе раздела фаз. Они предположили, что молекулы растворителя могут ориентироваться в зависимости от наличия избыточных зарядов на электроде и наличия или отсутствия специфически адсорбированных ионов на поверхности.

В модели Гуи-Чепмен-Стем в соответствии с рисунками 1-8 двойной слой разделен на две части: внутреннюю часть, слой Стерна и внешнюю часть, слой Гуи или диффузный слой. По существу, слой Стерна представляет собой слой ионов, который непосредственно адсорбируется на поверхности и является неподвижным. Напротив, слой Гуи-Чепмена состоит из подвижных ионов. Затем слой Стерна подразделяется на внутренний слой Гельмгольца ($V_n\text{СГ}$) и внешний слой Гельмгольца (ВСГ). $V_n\text{СГ}$ содержит ионы, которые специфически адсорбируются и плотно связываются на коротком расстоянии. Из-за размера противоионов, которые в воде могут включать их гидратирующую оболочку, адсорбированные сольватированные катионы не могут бесконечно приближаться к поверхности, но всегда остаются на определенном расстоянии и

будут находиться в ВСГ. Две плоскости обычно связаны с двойным слоем. Первая, внутренняя плоскость Гельмгольца (ВПГ), проходит через центр специально адсорбированных ионов. Вторая плоскость называется внешней плоскостью Гельмгольца ($V_{нПГ}$) и проходит через центры гидратированных ионов, которые контактируют с поверхностью металла [41]. Хорошая модель для структуры многих металлических поверхностей в водной среде показана на рисунке 6 [42].

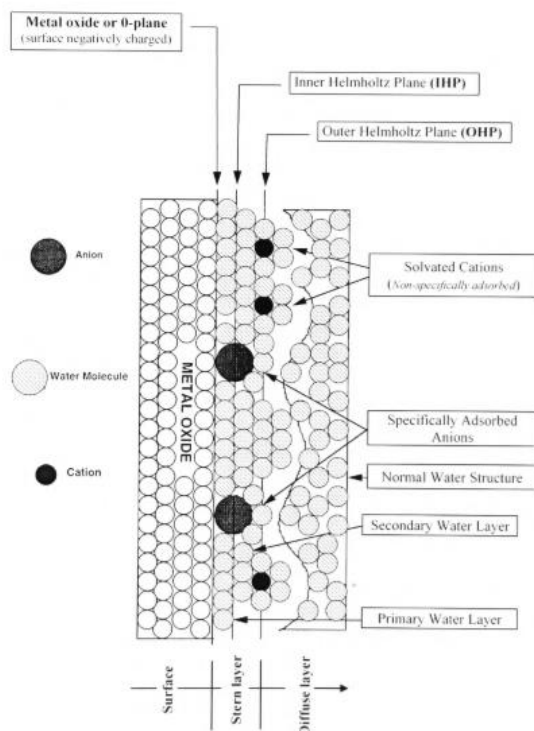


Рисунок 6 - Схематическая модель электрического двойного слоя (ЭДЛ) на границе раздела металл-оксид-водный раствор, показывающая элементы модели Гуи-Чепмена-Штерна, включая специально адсорбированные анионы (модель Грэма). Воспроизведено с изменениями из [6]

Сам оксид металла заряжен отрицательно. Это может быть связано с приложенным потенциалом или с растворением катионов металлов. Определенные анионы могут связываться конкретно с металлом. Молекулы воды имеют отчетливую преимущественную ориентацию и определяют внутреннюю поверхность Гельмгольца. Далее следует слой неспецифически адсорбированных противоионов с их гидратирующей оболочкой. Этот слой определяет внешнюю плоскость Гельмгольца. Наконец, есть диффузный слой. Изменение электрического потенциала в двойном слое показано на рисунке 7.

Предполагается, что твердая поверхность заряжена отрицательно. На рисунке показано изменение электрического потенциала от поверхности металла, где его значение составляет $1/\sigma$, до расстояния, находящегося глубоко в растворе, где потенциал принимается равным нулю. Потенциал ВПГ, на расстоянии d от поверхности, называется потенциалом диффузного слоя, ψ/d (также известный как потенциал Штерна, ψ/s): это потенциал в начале диффузной части двойного слоя. Потенциал на $V_{нПГ}$, расположенном на

расстоянии P ($0 < p < d$) от поверхности, потенциал V_{HCG} , обозначается символом ψ . Все потенциалы определены относительно потенциала в объемном растворе. Обычно в водной фазе присутствуют различные растворенные соли и, следовательно, ряд катионов и анионов. Фактически из-за электростатического отталкивания также будет дефицит катионов (в данном случае анионов) вблизи заряженной поверхности [43].

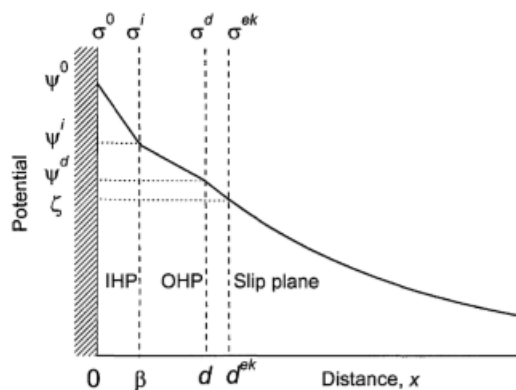


Рисунок 7 –Схематическое представление зарядов и потенциалов при отрицательно заряженном виде В_нСГ (электрический потенциал ψ ; плотность заряда a) locus специфически адсорбированных ионов. Диффузный слой начинается с $x = d$ (ВПГ), с потенциалом ψ / d и плотностью заряда ad . Плоскость скольжения или сдвига. Плоскость находится в точке $x = d^{ek}$. Потенциал в плоскости скольжения является электрокинетический или дзета-потенциал, ζ . Плотность электрокинетического заряда АЕК адаптировано [7]

Весь поверхностный заряд компенсируется избытком противоионов в области двойного слоя. Система в целом (заряженная поверхность и раствор) остается электрически нейтральной. Плотность поверхностного заряда обозначена как σ^0 , плотность заряда на В_нСГ обозначен a^1 , а в диффузном слое a^d (1.4). Поскольку система является электронейтральной [44]:

$$\sigma^0 + a^1 + a^d = 0 \quad (1.4)$$

Потенциал меняется примерно экспоненциально от слоя Штерна в растворе, через диффузный слой. Тангенциальный поток жидкости вдоль заряженной твердой поверхности может быть вызван внешним электрическим полем (электрофорез, электроосмос) или приложенной механической силой (потенциал течения). В таком тангенциальном движении очень тонкий слой жидкости прилипает к поверхности. Этот тонкий слой называется гидродинамически застойным слоем, который располагается на некотором заданном расстоянии от поверхности, где как предполагается, существует так называемая гидродинамическая плоскость скольжения.

Потенциал в плоскости, где постулируется проскальзывание относительно объемного раствора, идентифицируется как дзета-потенциал (ζ) [45]. ВПГ был

ранее интерпретировалось как четкая граница между диффузной и недиффузионной частями из ЭДЛ, но это очень трудно определить точно.

1.4.2. Изотермы адсорбции

Исследование адсорбционного поведения поверхностно-активного вещества или любого растворенного вещества при границе раздела твердое тело-жидкость традиционно начинается с определения адсорбции изотермы. Изотерма адсорбции показывает соотношение между количеством поверхностно-активного вещества, адсорбированного (F) на границе раздела твердое тело-жидкость на единицу массы или единицу площади твердый адсорбент и концентрация остаточного или равновесного поверхностно-активного вещества ($C_{eq.}$) при заданной температуре и давлении. При высоких концентрациях поверхностно-активного вещества количество адсорбированного поверхностно-активного вещества достигает предельного значения, которое не увеличивается при дальнейшем увеличении концентрации сурфактанта. Это значение обычно называется максимальным количеством адсорбированного поверхностно-активного вещества (F_{max}). Степень покрытия поверхности (6), описываемое уравнением (5), можно заменить количеством адсорбированного поверхностно-активного вещества в изотерме адсорбции (1.5) [46].

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{max}} \quad (1.5)$$

Экспериментальные изотермы адсорбции обычно изображаются в трех основных масштабах: двойной линейный (lin-lin), линейно-логарифмический (lin-log) и двойной логарифмический (log-log) [8]. Различные презентации позволяют провести более подробный анализ адсорбции и ее поведения. В логарифмическом масштабе разные области могут быть четко отличаться на изотерме. Считается, что эти области отражают различные способы взаимодействия между молекулами поверхностно-активного вещества и между последними и твердой поверхностью. Кроме того, эффекты поверхностной неоднородности и кооперативной адсорбции, которые встречаются при очень низких покрытиях поверхности, наиболее четко проявляются на графиках.

Область адсорбции плато заметно проявляется только в линейном масштабе [47].

1.4.3. Классификация форм изотермы адсорбции

Джайлс и сотр. предложили общую классификацию для обычно наблюдаемых изотерм адсорбции. Согласно этой классификации, изотермы адсорбции растворов органических веществ на твердых поверхностях делятся на четыре основных класса, в зависимости от наклона начальной части кривой. Рисунок 8 показывает формы различной адсорбции классы изотермы, сообщенные Джайлсом [48].

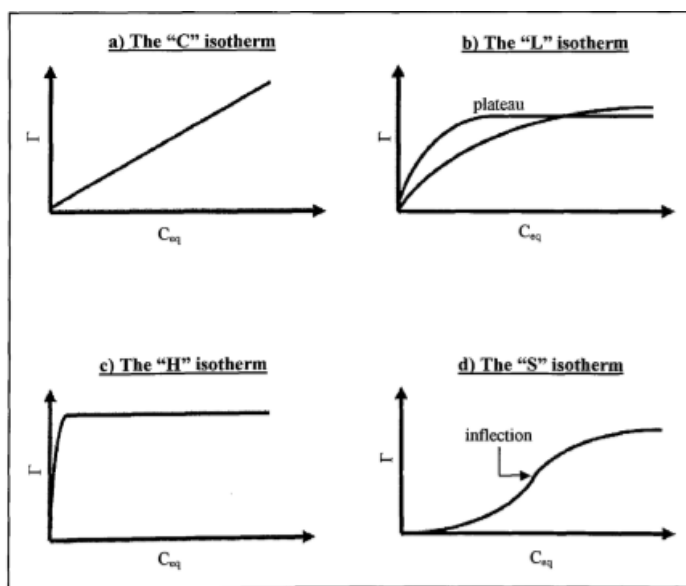


Рисунок 8 - Четыре основных типа изотерм адсорбции

Четыре основных класса:

1) Кривые C (постоянное разбиеие) - это линейные кривые, задаваемые растворенными веществами, которые имеют разделение между твердым веществом и жидкостью при постоянном соотношении при любой концентрации растворенного вещества. Это соотношение обычно называют «коэффициентом распределения».

2) Кривые L (изотермы Ленгмюра) обычно представляют собой соотношение между остаточными и органическим раствором в растворе и адсорбируется на твердое вещество, которое уменьшается, когда концентрация растворенного вещества увеличивается, обеспечивая вогнутую кривую. Это предполагает прогрессивное насыщение твердого тела. Обычно получается две подгруппы, в которых кривая достигает плато или не достигает плато.

3) Кривые H (высокая аффиность) являются частным случаем изотермы "L", где начальный уклон очень высокий [49].

Поверхность В кривых S кривых является сигмоидальной и, следовательно, имеет точку перегиба. Считается, что форма изотермы отражает два или более различных режима адсорбции. Изотерма адсорбции для ионного поверхностно-активного вещества на противоположно заряженном твердой поверхности, как правило, S-образной формы [50], например, алкансульфонаты натрия на положительно заряженном оксиде алюминия частицы.

1.4.4 Механизмы адсорбции ПАВ

Адсорбция поверхностно-активных веществ на границе раздела твердое тело-жидкость контролируется несколькими факторами, которые можно суммировать с помощью следующих трех факторов:

I химическая природа адсорбируемых видов, в том числе природа головной группы (анионная, катионная, неионная и т.д.) и гидрофобная хвостовая группа (длина и характер цепи, степень разветвления и т. д.);

II природа твердой поверхности, на которой адсорбируется поверхностно-активное вещество (заряженный, неполярный и т. д.);

III свойства раствора (полярность, pH, содержание электролита, температура, добавки и т. д.).

Небольшое изменение одного из этих факторов может привести к значительному изменению адсорбционных характеристик системы. Адсорбция обычно аналогична адсорбции во всех межмолекулярных взаимодействиях [51].

Эти взаимодействия включают электростатическое притяжение, ковалентную связь, водородное связывание или неполярные взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом, и боковое взаимодействие между адсорбированными веществами. Тем не менее, они часто действуют вместе последовательно или даже одновременно в процессе адсорбции.

Соответственно, чистая движущая сила для адсорбции ΔG можно считать как сумму ряда способствующих сил (1.6) [52]:

$$\Delta G = \Delta G_{elec}^o + \Delta G_{chem}^o + \Delta G_{c-c}^o + \Delta G_{c-s}^o + \Delta G_H^o + \dots \quad (1.6)$$

где ΔG_{elec}^o - член электростатического взаимодействия,

ΔG_{chem}^o - химический термин, обусловленный ковалентной связью,

ΔG_{c-c}^o - термин латерального взаимодействия цепочки взаимодействия между адсорбированными поверхностно-активными веществами с длинной цепью

ΔG_{c-s}^o - взаимодействие между углеводородными цепями и гидрофобными центрами на твердом теле

ΔG_H^o - термин водородной связи.

Для каждой системы поверхностно-активное вещество-твердое вещество-растворитель некоторые из вышеуказанных терминов могут быть значительными в зависимости от твердого вещества и типа поверхностно-активного вещества, концентрации поверхностно-активного вещества, электролита, растворителя и температуры [53].

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Постановка задачи исследования и методы исследования

Использование органических ингибиторов коррозии является наиболее эффективным методом против внутренней коррозии трубопроводов из углеродистой стали для транспортировки нефтепродуктов. Масло в трубопроводы переносят твердые частицы, такие как песок, глина и продукты коррозии, такие как железо карбонат, сульфид железа и воск. Хотя некоторые могут защищать от коррозии в природе (парафин / асфальтены), другие могут иметь пагубные последствия: ускорение скорости коррозии или предотвращение достижения применяемым ингибитором максимальный эффект [54]. Присутствие твердых частиц может мешать работе ингибитора несколькими путями. Находясь на стенке трубы, твердые частицы образуют дополнительный физический слой, через который ингибитор должен проникнуть, чтобы достичь поверхности и поэтому могут иметь место ограничения массопереноса [55].

Когда ингибитор добавляется в производственный поток, в идеале молекулы диффундируют к поверхности трубы и образуют барьер, препятствующий коррозии металлической поверхности. Это вызвано склонностью ингибитора адсорбироваться на поверхности металла. Предполагаемой поверхностью для адсорбции, очевидно, является граница раздела металл-жидкость, поэтому что адсорбированное вещество может предотвратить коррозию. Однако большая часть ингибиторов коррозии не могут различать поверхности и в разной степени адсорбируются на других доступных поверхностях, встречающихся в системе. Мелкие твердые частицы, такие как глина и частицы песка, могут адсорбировать значительное количество ингибитора коррозии. Это может вызвать падение концентрации ингибитора ниже минимальной эффективной концентрации и может привести к коррозии [44]. Это явление получило название паразитного потребления ингибиторов коррозии. Примеры таких поверхностей, на которых ингибитор может адсорбироваться, следующие: помимо глины и песка, они также включают продукты коррозии и неорганические вещества. Наличие таких поверхностей в производственной системе может значительно снизить концентрацию ингибитора, которая необходима для подавления коррозии на поверхности труб [55].

В данной работе проведено исследование действие потенциальных ингибиторов коррозии. Формулы изученных ингибиторов коррозии приведены в таблице 2.1.

Задачи данного этапа:

1. Провести поиск и анализ литературы по механизмам замедления коррозии стали .

2. Исследовать антикоррозионные характеристики потенциальных ингибиторов коррозии гравиметрическим методом на образцах стали марки Ст3 в среде соляной кислоты по ГОСТ 9.506-87.

2.2 Проведение испытаний

Гравиметрический метод исследования активности потенциальных ингибиторов коррозии заключается в определении потери массы металлических образцов в ингибированных и неингибированных средах с последующей оценкой защитной способности ингибитора путем изменения степени коррозии.

В каждом режиме проведено не менее двух параллельных испытаний образцов в количестве не менее трех для каждого испытания [55].

Исследования проводили на образцах стали марки Ст3. Состав стали марки Ст3, масс. %: Fe – 98,36; Cr – 0,30; Ni – 0,20; Cu – 0,20; C – 0,2; Si – 0,15; Mn – 0,5; S – 0,05; P – 0,04.

Изучение антикоррозионной активности препаратов под шифром КСИ проводили при комнатной температуре. В качестве рабочего раствора использовали 1М раствор соляной кислоты. Для приготовления рабочего раствора использовались дистиллированная вода, а также 36% раствор соляной кислоты «ч.д.а.». Объем испытываемой среды должен быть не менее 23 см³ на 1 см² площади поверхности образца.

В рабочие растворы 1 М соляной кислоты добавляли ингибитор коррозии КСИ в концентрации 0,0125; 0,025; 0,05; 0,1; 0,2 г/л .

Для проведения экспериментов использовали прямоугольные пластины размером 51x20x2 мм, поверхность которых шлифовали до шероховатости наждачной бумагой, и выдерживали 1 мин в 15%-ной соляной кислоте. Перед испытаниями образцы обезжиривали этиловым спиртом, сушили и взвешивали на аналитических весах с погрешностью не более 0,0001 г. Продолжительность опыта – 120 часов.

После испытаний образцы промывали водопроводной и дистиллированной водой, высушивали фильтровальной бумагой, обезжиривали этанолом, высушивали и взвешивали на аналитических весах [55].

2.2.1 Метод отбора проб

Для испытаний использованы рекомендуемые плоские образцы (пластины) в соответствии с требованиями ГОСТ металлические пластинки марки СТ-3 9.905-82.

Соотношение между поверхностью образца и его массой должно быть как можно большим и способствовать максимальным потерям металла из-за коррозии.

Объем испытательной среды был не менее 22,8 см³ на 1 см² поверхности образца или определялись по ГОСТ 9.905-82 Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности. [56].

2.2.2. Оборудование, материалы и реактивы

Для испытаний образцы для испытаний должны быть надежно закреплены, чтобы защитить их от вибрации и обеспечить свободный контакт с испытательной средой [56].

Конструкция устройства должна обеспечивать свободный демонтаж узлов и деталей, контактирующих с испытательной средой, для их промывки после испытания и исключать возможность контакта и растрескивания коррозии между образцами, крепежными деталями и образцами, а также между устройством и стенками образца [56].

Материалы и реагенты

Пластиковые пинцеты.

Металлический шпатель.

Эксикатор ГОСТ 25336-82 с осушителем.

Весы лабораторные по ГОСТ 24104-80.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77,

Уайт-спирит по ГОСТ 3134-78.

Керосин для технических целей.

Нефрас-С 50/170 по ГОСТ 8505-80.

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

серная кислота по ГОСТ 4204-77;

кислота лимонная по ГОСТ 3652-69;

тиомочевина по ГОСТ 6344-73;

вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

2.2.3. Подготовка к исследованию

Поверхность образца шлифуют до шероховатости не более 1,6 мкм по ГОСТ 2789-73 и обезжиривают ацетоном. Степень обезжиривания контролируется путем полного смачивания поверхности образца водой.

После обезжиривания следует выполнить дальнейшие процедуры с пробами с помощью пинцета.

Чтобы активировать поверхность образца, погрузите его в раствор 15%-ной соляной кислоты на 1 минуту перед испытанием, затем тщательно промойте проточной и дистиллированной водой, просушите фильтровальной бумагой, упакуйте, поместите в осушитель с осушителем и взвесьте на аналитических весах. с погрешностью не более 0,0001 г [56].

2.2.4. Тестирование

Подготовленные по пп. 2.2.1–2.2.3 образцы помещают в прибор с испытательной средой. Время испытания отсчитывается с момента помещения образцов в среду.

Продолжительность испытания определяется по ГОСТ 9.905-82. При проведении сравнительных испытаний ингибиторов время испытания должно быть не менее 6 часов.

Колебания температуры испытательной среды не должны превышать $\pm 2^\circ \text{C}$. Уменьшение объема из-за испарения не должно превышать 1%.

Концентрация ингибитора регулируется программой испытаний в соответствии с разделом 2.2. Чтобы определить оптимальную концентрацию ингибитора, проводится серия тестов, изменяя концентрацию с более низкой на более высокую. Концентрация ингибитора, при которой достигается достаточный уровень защиты, считается оптимальной.

Сразу после испытаний образцы подвергаются визуальному осмотру: определяется наличие и цвет продуктов коррозии, после удаления продуктов коррозии - характер коррозии. Все характеристики должны быть записаны в протоколе испытаний [7].

Для определения потери массы образцов их поверхность необходимо очистить в следующем порядке:

1) остатки масла и ржавчины удаляются шпателем, кистью и одним из растворителей: бензином, керосином или белым спиртом.

2) при наличии толстой пленки продуктов коррозии их можно удалить растворами, не влияющими на основной металл (например, раствором по п. 2.3.12 при комнатной температуре);

3) Промыть образцы водопроводной и дистиллированной водой, просушить фильтровальной бумагой, обезжирить ацетоном, упаковать в фильтровальную бумагу, хранить в эксикаторе с осушителем в течение 1 часа и взвесить на аналитических весах [56].

2.2.5. Обработка результатов

Скорость коррозии (V_k) в $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ вычисляют по формуле (2.1)

$$V_k = \frac{m_1 - m_2}{S_T} \quad (2.1)$$

где m_1 - масса образца до испытания, г;

m_2 - масса образца после испытания, г;

S_t - площадь поверхности образца, м^2 ;

T - время испытания, ч.

Степень защиты (Z) в процентах вычисляют по формуле (2.2)

$$Z = \frac{V_{к0} - V_{к1}}{V_{к0}} \cdot 100, \quad (2.2)$$

где $V_{к0}$ – скорость коррозии образцов в неингибированной среде, в $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$;
 $V_{к1}$ – скорость коррозии образцов в ингибированной среде в $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$.

Статистическую обработку результатов испытаний проводят по ГОСТ 9.502-82.

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 % [56].

3 Результаты и обсуждение

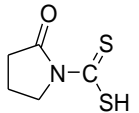
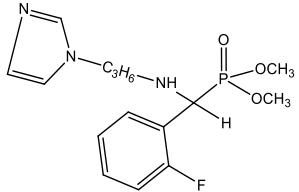
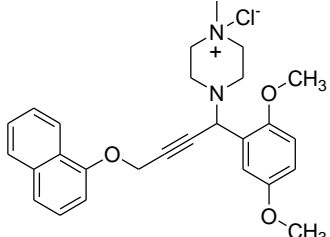
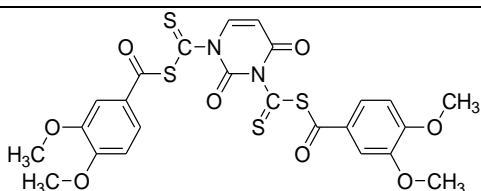
3.1 Исследование противокоррозионных свойств потенциальных ингибиторов коррозии

В качестве ингибиторов коррозии хорошо зарекомендовали себя азотсодержащие соединения: алифатические амины, производные пиперидина, имидазолина, хинолина, в качестве заместителей имеющие кислородсодержащие группировки [56].

В связи с этим нами были изучены антикоррозионные свойства замещенных производных пирролидина, пиперазина, имидазола.

Нами исследована антикоррозионная активность образцов КСИ-1, КСИ-3, КСИ-6, КСИ-7), синтезированных в АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», и композиции, состоящей из КСИ-3 и полифосфата натрия. Для сравнения антикоррозионной активности веществ были взяты тиомочевина и полифосфат натрия в агрессивной среде. Результаты изучения защитного эффекта потенциальных ингибиторов коррозии приведены в таблицах 2-9 и рисунках 9-29. В качестве стандарта использована тиомочевина, обладающая антикоррозионным эффектом в кислых средах. На рисунках 9-29 показаны зависимости скорости коррозии металла, степени защиты и эффективности ингибиторов от концентраций ингибирующего вещества [56].

Таблица 2 – Изученные в качестве ингибиторов коррозии вещества (объекты исследования)

Название	Формула	
КСИ-6		$C_3H_7NOS_2$ 2-оксопирролидин-1-карбодитиокислота
КСИ-1		$C_{15}H_{21}N_3PFO_3$ Диметил[(1,2-фторбензил)(3-имидазолопропил)]диметоксифосфонат
КСИ-3		$C_{27}H_{30}ClN_2O_3$ Гидрохлорид 1-(1-(2,5-диметоксифенил)-4-(нафталин-1-илокси)бут-2-инил)-4-метилпиперазина
КСИ-7		$C_{24}H_{20}N_2O_8S_4$

3.1.1 Исследование антикоррозионной активности КСИ-6

Известно, что в качестве ингибиторов коррозии могут быть азотсодержащие гетероциклические соединения. Нами изучено защитное действие КСИ-6, в структуру которого входит насыщенный пятичленный пирролидиновый цикл (в соответствии с таблицей 3, рисунками 9-11).

Таблица 3 – Зависимость антикоррозионных характеристик КСИ-6 от 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	22,8	120	15,9297	14,8840	0,0457	0	0,167	-	-
2	22,8	120	15,9550	15,9207	0,0343	0,0125	0,125	25,1	1,336
3	22,8	120	16,3372	16,3232	0,014	0,025	0,051	69,5	3,27
4	22,8	120	15,7387	15,7252	0,0135	0,05	0,049	70,7	3,4
5	22,8	120	15,054	15,0420	0,012	0,1	0,044	73,7	3,8
6	22,8	120	15,6456	15,6386	0,007	0,2	0,0256	87,7	6,5

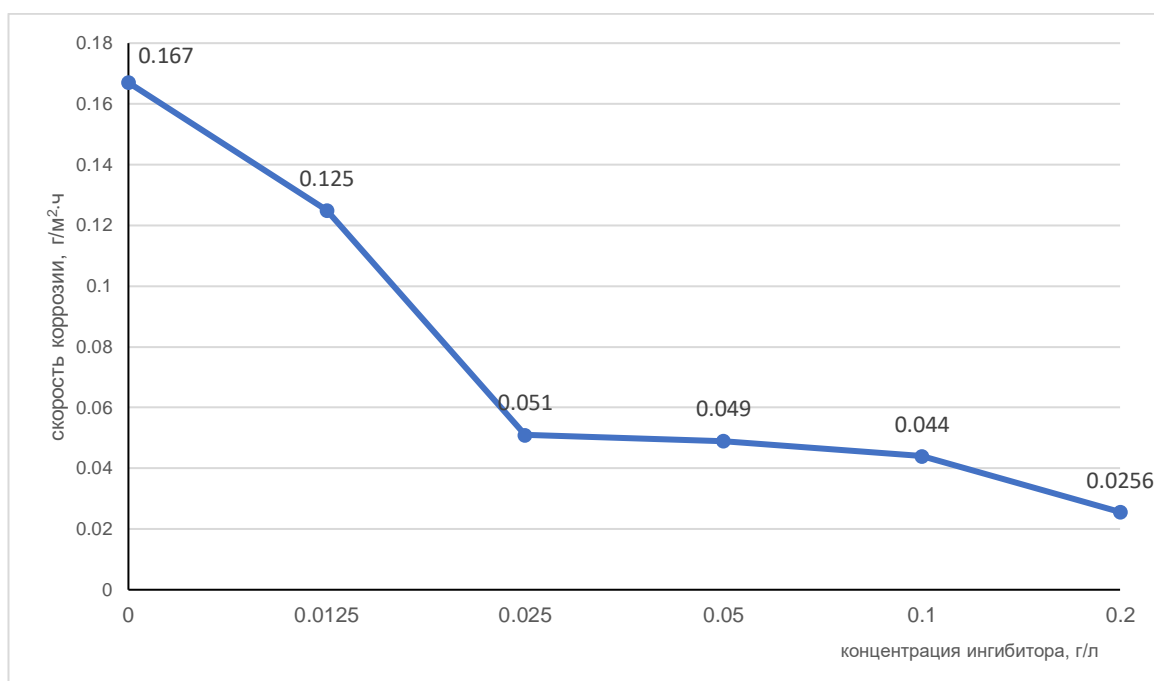


Рисунок 9 – Изменение скорости коррозии стали в зависимости от концентрации КСИ-6

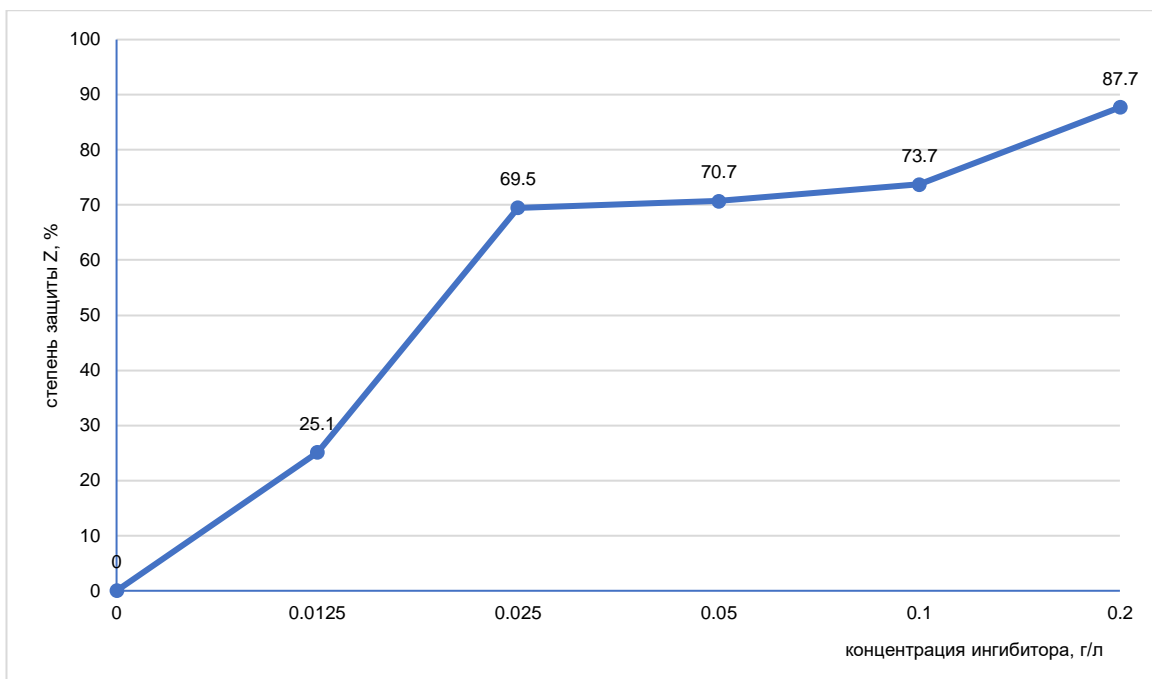


Рисунок 10 – Изменение степени защиты стали от коррозии в зависимости от концентрации КСИ-6

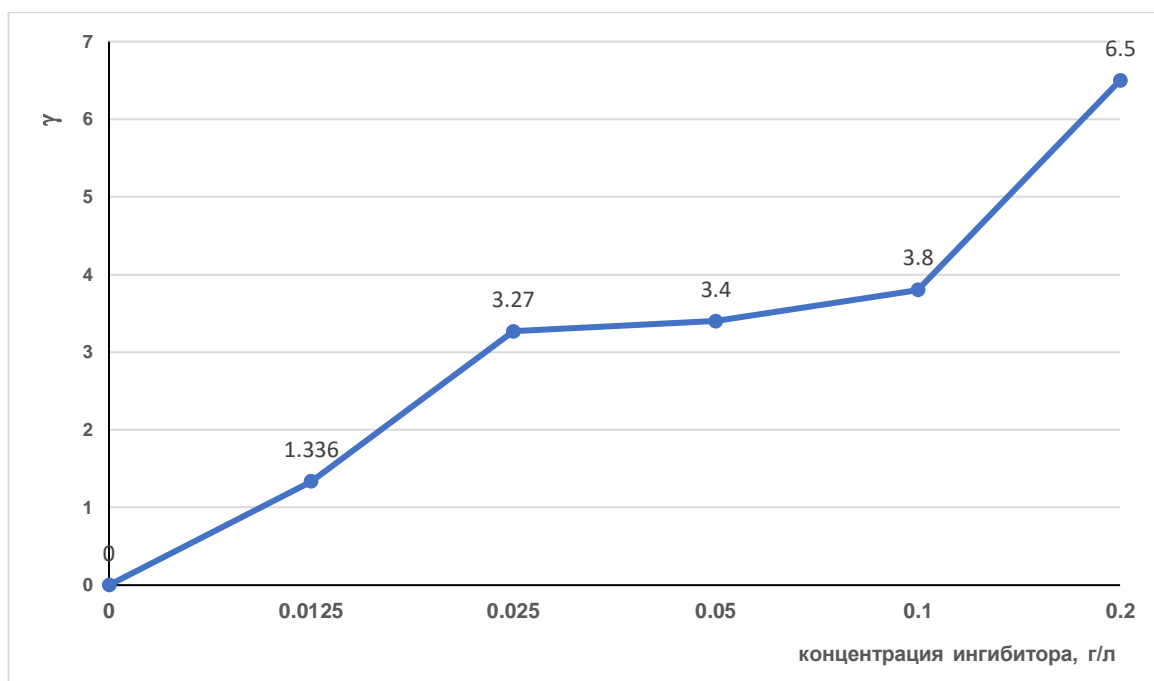


Рисунок 11 – Изменение эффективности ингибитора коррозии стали КСИ-6 в зависимости от концентрации

3.1.2 Исследование антикоррозионной активности КСИ-1

Гетероциклические соединения, содержащие имидазольную группировку, очень часто используются в качестве антикоррозионных агентов. В связи с этим нами изучены противокоррозионные свойства КСИ-1 (таблица 4,

рисунки 12-14). Следует особо отметить, что это соединение наряду с ненасыщенным 1,3-имидазольным фрагментом включает метилфосфонатную группу, что так же должно оказать синергетическое действие на эффективность потенциального ингибитора коррозии [56].

Таблица 4 – Зависимость антикоррозионных характеристик потенциального ингибитора коррозии КСИ-1 от его концентрации

Образец	$S, 10^{-4}, \text{м}^2$	$\tau, \text{ч}$	Масса $m_1, \text{г}$	Масса $m_2, \text{г}$	$\Delta m = m_1 - m_2, \text{г}$	Концентрация ингибитора, г/л	Скорость коррозии, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$	Z, %	γ
1	22,8	120	15,5730	14,9932	0,5798	0	2,1192	0	
2	22,8	120	15,5178	15,3236	0,1942	0,0125	0,7098	66,5	2,99
3	22,8	120	15,7819	15,6471	0,1348	0,025	0,4927	76,8	2,99
4	22,8	120	15,8667	15,7412	0,1255	0,05	0,4587	78,4	4,6
5	22,8	120	15,4958	15,4363	0,0595	0,100	0,2175	89,7	9,7
6	22,8	120	15,7624	15,7065	0,0559	0,200	0,2043	90,4	10,4

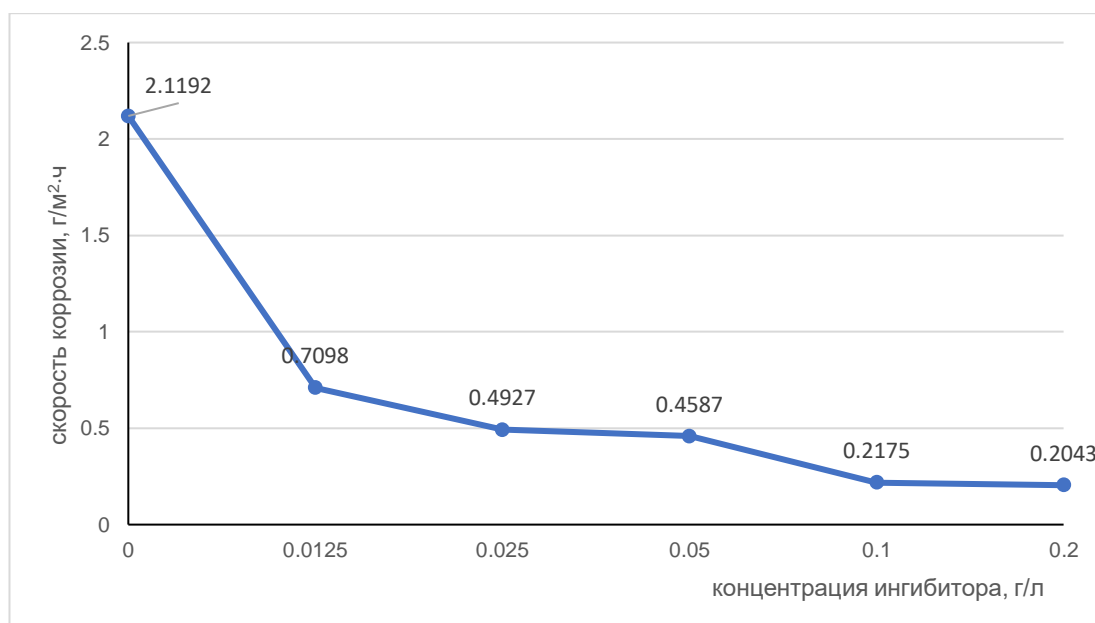


Рисунок 12 – Изменение скорости коррозии потенциального ингибитора коррозии КСИ-1 в зависимости от концентрации

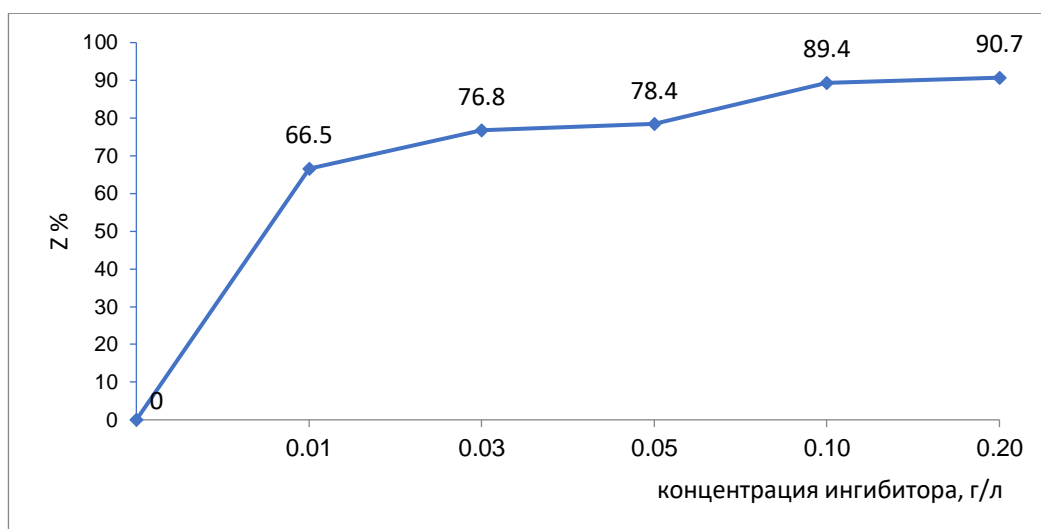


Рисунок 13 – Изменение степени защиты потенциального ингибитора коррозии КСИ-1 в зависимости от концентрации

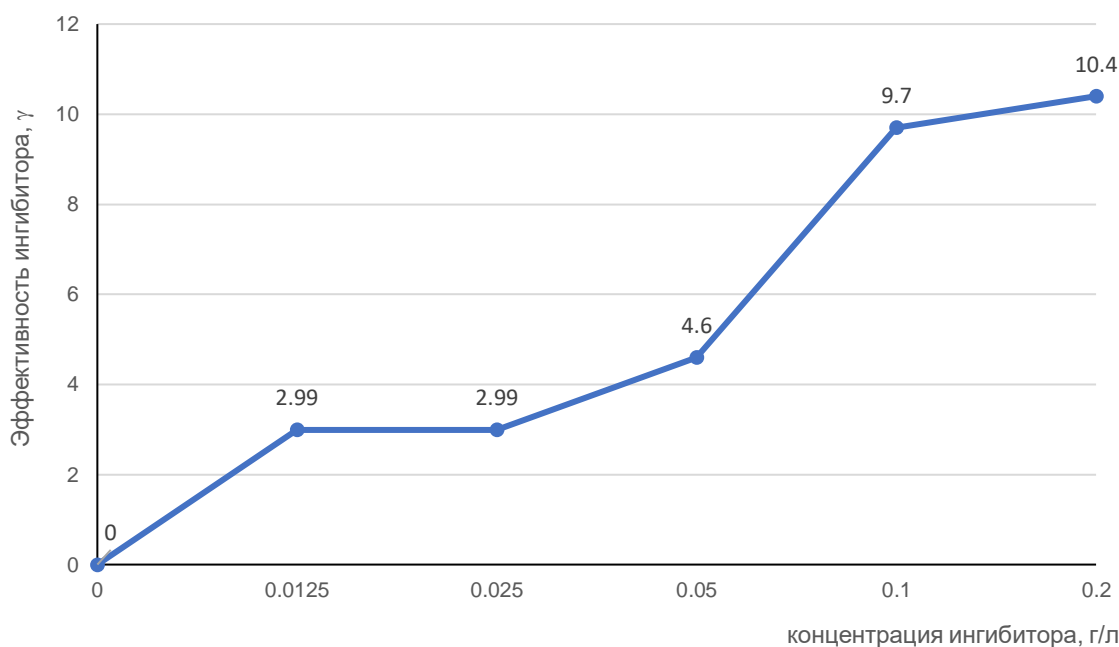


Рисунок 14 – Изменение эффективности потенциального ингибитора коррозии КСИ-1 в зависимости от концентрации

Таким образом, показано, что изученное соединение КСИ-1, сочетающее в себе имидазольную и фосфонатную группы, в действительности обладает высокой активностью, ингибирующей коррозию стали, при этом степень защиты достигает 90,4 %.

3.1.3 Изучение противокоррозионной активности потенциального ингибитора коррозии КСИ-3

Ранее было показано, что гетероциклические соединения с пиперидиновым циклом хорошо проявили себя как ингибиторы коррозии стали [56]. Представляло интерес, как отразится введение второго атома азота в пиперидиновый цикл на свойства ингибитора коррозии. С этой целью проведено изучение антикоррозионных свойств КСИ-3, содержащего пиперазиновый цикл, тройную связь и алкоксильные фрагменты (таблица 5, рисунки 15-17).

Таблица 5 – Зависимость антикоррозионных характеристик потенциального ингибитора коррозии КСИ-3 от его концентрации

Образец	$S, 10^{-4}, \text{ м}^2$	$\tau, \text{ ч}$	Масса $m_1, \text{ г}$	Масса $m_2, \text{ г}$	$\Delta m = m_1 - m_2, \text{ г}$	Концентрация ингибитора, г/л	Скорость коррозии, $\text{ г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$	$Z, \%$	γ
1	22,8	120	14,9899	14,3539	0,6360	0	2,3250	0	0
2	22,8	120	15,0802	14,6597	0,4205	0,0125	1,5789	32,09	1,47
3	22,8	120	15,2391	14,9922	0,2469	0,025	1,54	33,7	1,51
4	22,8	120	15,0454	14,6134	0,432	0,05	0,9931	57,3	2,34
5	22,8	120	14,9445	14,6728	0,2717	0,100	0,9024	61,1	2,57
6	22,8	120	15,1394	14,8604	0,279	0,200	0,102	56,1	2,8

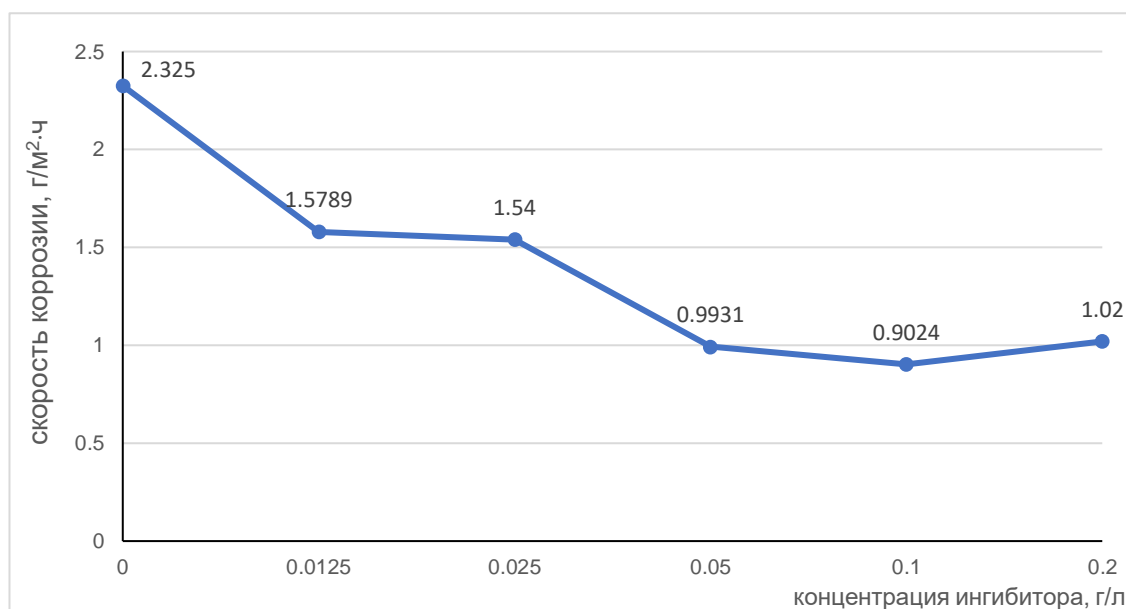


Рисунок 15 – Изменение скорости коррозии ($V_k, \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$) потенциального ингибитора коррозии КСИ-3 от концентрации

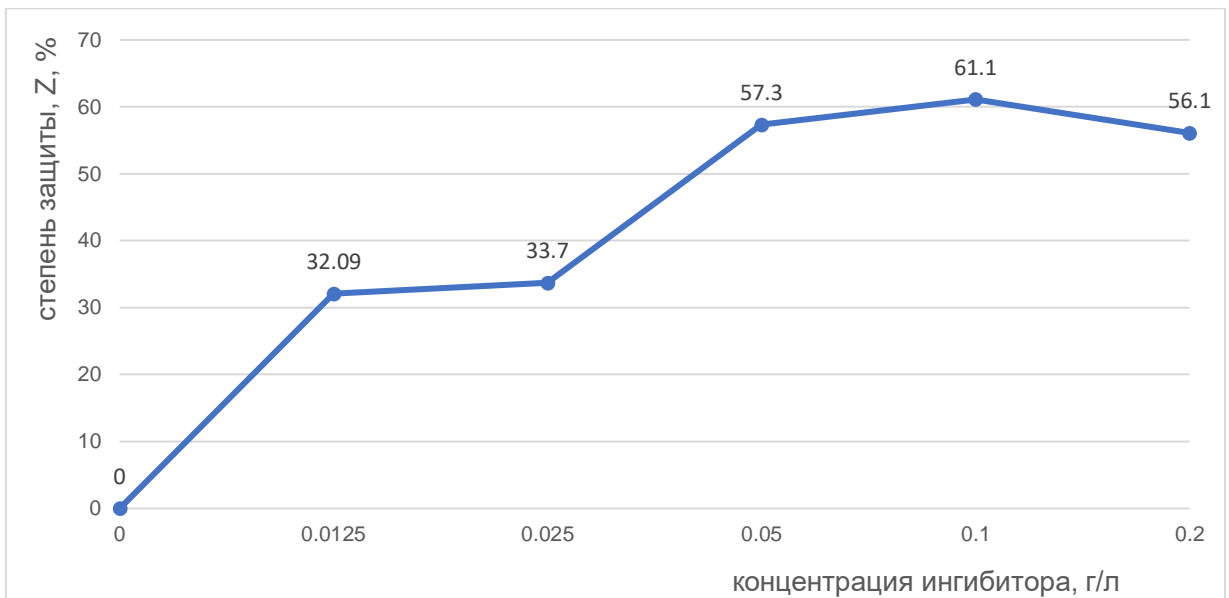


Рисунок 16 – Изменение степени защиты (Z, %) потенциального ингибитора коррозии КСИ-3 от концентрации

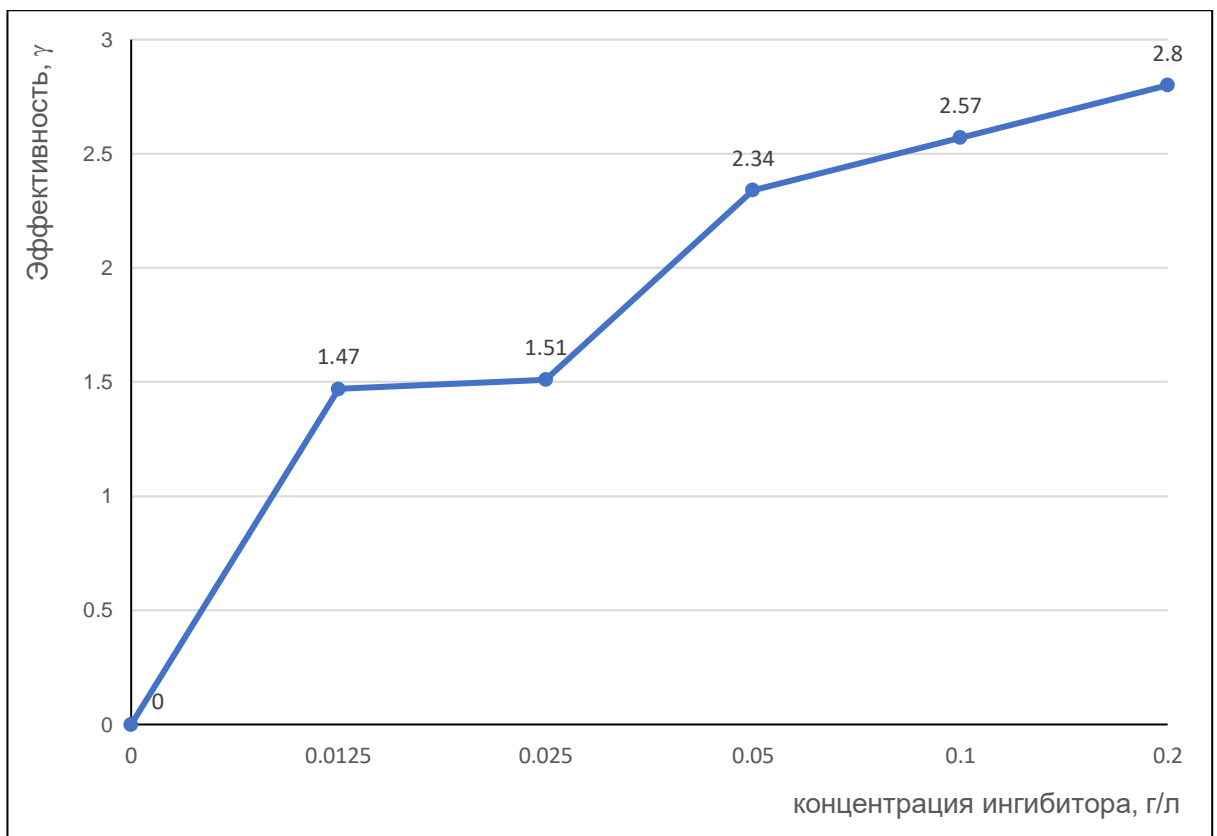


Рисунок 17 – Изменение эффективности потенциального ингибитора коррозии КСИ-3 в зависимости от концентрации

Из анализа данных таблицы 5 и рисунков 15-17 видно, что противокоррозионное действие КСИ-3 слабее, чем у КСИ-1 и КСИ-6, причем

степень защиты (Z) составляет $\sim 60\%$, а эффективность (γ) достигает 2,8 при концентрации 2 г/л.

3.1.4 Изучение противокоррозионной активности КСИ-7

Известно, что строение соединения определяет его свойства. В предыдущем разделе мы рассмотрели противокоррозионную активность производного 1,4-пиперазина. Для того, чтобы изучить влияние изменения положения атомов азота из положения 1,4 в положение 1,3 пиперазинового кольца наряду с введением атомов серы в боковые цепи был изучен образец КСИ-7 (таблица 6, рисунки 18-20) [56].

Таблица 6 – Зависимость противокоррозионных антикоррозионных характеристик потенциального ингибитора коррозии КСИ-7 от концентрации

Образец	$S, 10^{-4}, \text{ м}^2$	$\tau, \text{ ч}$	Масса $m_1, \text{ г}$	Масса $m_2, \text{ г}$	$\Delta m = m_1 - m_2, \text{ г}$	Концентрация ингибитора, г/л	Скорость коррозии, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$	$Z, \%$	γ
1	22,8	120	15,4221	14,87	0,5521	0	2,0179		
2	22,8	120	15,2770	14,9432	0,3338	0,0125	1,22	39,5	1,65
3	22,8	120	15,4740	15,1302	0,3438	0,025	1,2566	37,7	1,60
4	22,8	120	15,1640	14,8108	0,3532	0,05	1,2909	36	1,56
5	22,8	120	15,4497	15,1017	0,348	0,100	1,2719	36,9	1,58
6	22,8	120	15,6018	15,2813	0,3205	0,200	1,1714	42	1,72

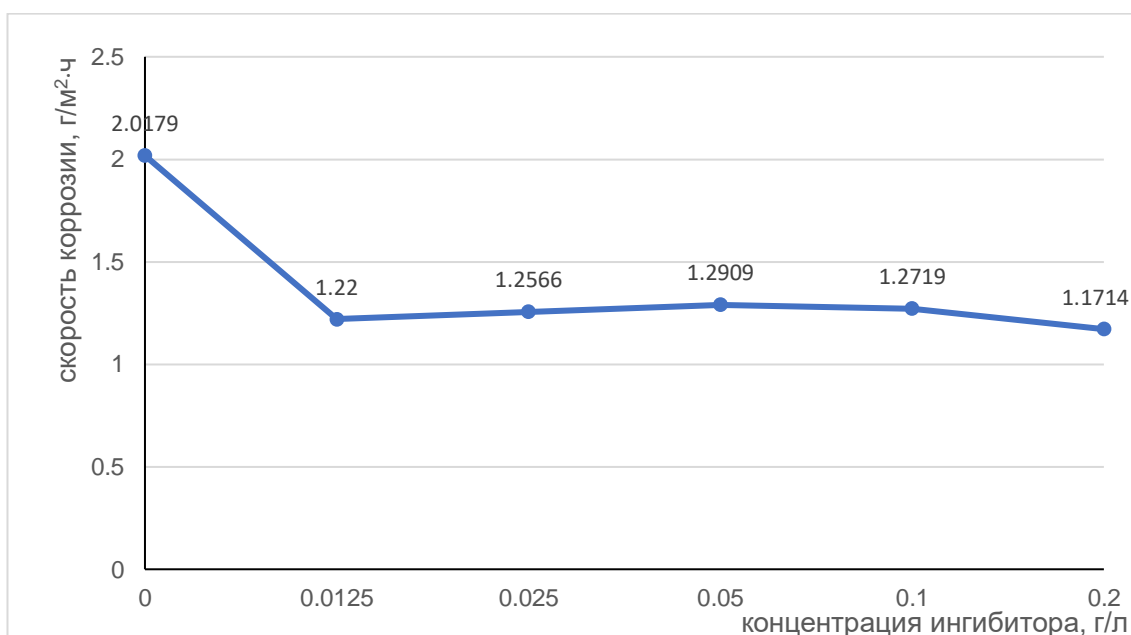


Рисунок 18 – Изменение скорости коррозии ($V_k, \text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$) потенциального ингибитора КСИ-7 в зависимости от концентрации

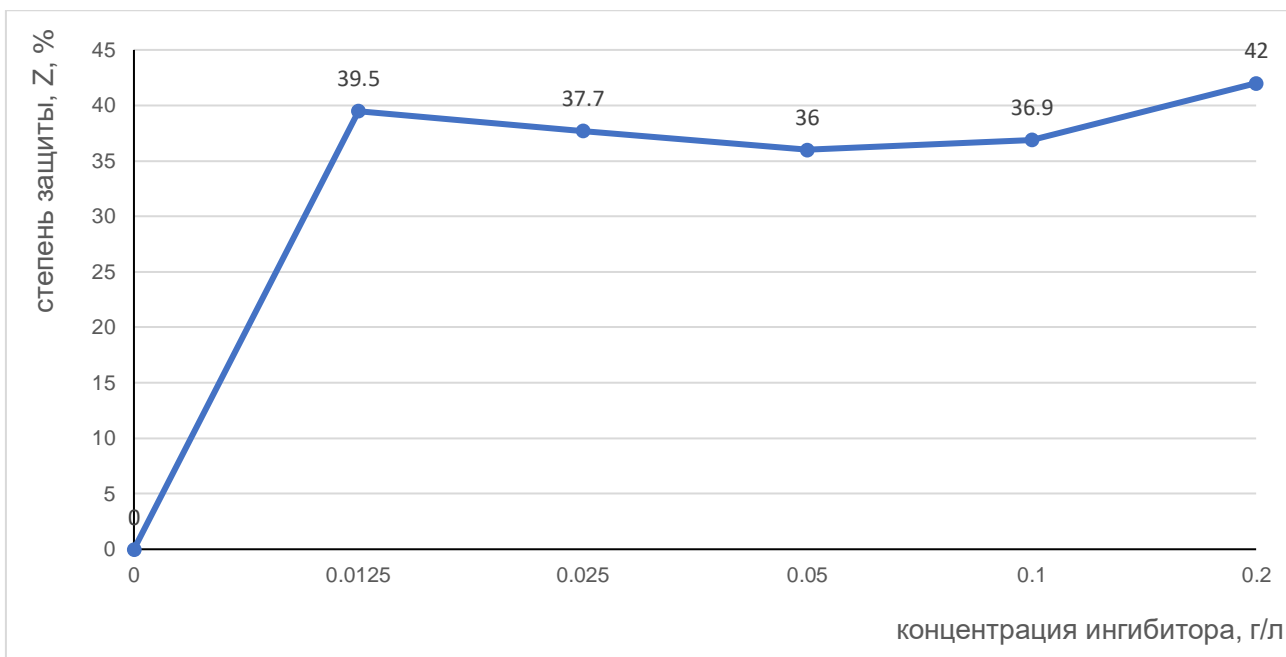


Рисунок 19 – Изменение степени защиты (Z, %) потенциального ингибитора коррозии КСИ-7 в зависимости от концентрации

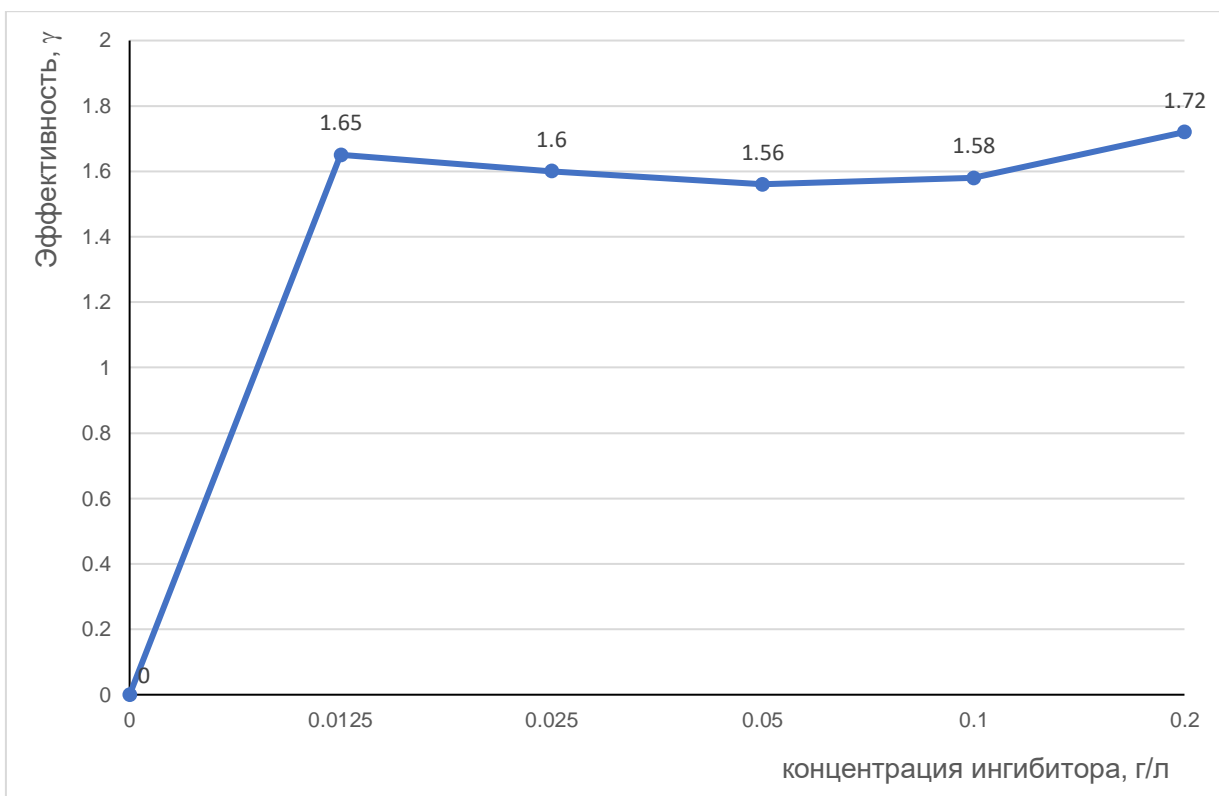


Рисунок 20 – Изменение эффективности (коэффициента торможения коррозии) (γ) потенциального ингибитора коррозии КСИ-7 в зависимости от концентрации

Введение серы в боковые заместители, как и ожидалось, обусловило негативное действие на ингибирующую активность (таблица 6, рисунки 18-20). Максимальный защитный эффект при максимальной изученной концентрации (0,2%) составил всего 42%, что более чем в 2 раза меньше, чем у КСИ-1 и КСИ-6.

3.1.5 Изучение противокоррозионной активности полифосфата натрия

Полифосфат натрия $(\text{NaPO}_3)_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ применяется для защиты металлов от коррозии. Довольно часто в качестве ингибиторов коррозии применяются композиции, включающие полифосфаты различных металлов. При этом на металлической поверхности образуется защитная пленка, которая состоит только из фосфатов металла, или содержит еще оксиды и гидроксиды железа. Эффективность применения таких покрытий состоит в том, что они не требуют предварительной очистки поверхности металла от продуктов коррозии, что позволяет снизить стоимость ингибитора, повысить физико-механические показатели лакокрасочных покрытий, которые наносятся после обработки композициями. Не следует сбрасывать со счетов и их положительное влияние на экологию. В связи с этим представляло интерес и изучение органоминеральных композиций, включающей полифосфат натрия и азотсодержащее гетероциклическое соединение [44].

В связи с этим представляло интерес изучить антикоррозионные свойства полифосфата натрия (таблица 7, рисунки 21–23).

Таблица 7 – Зависимость противокоррозионных антикоррозионных характеристик полифосфата натрия от его концентрации

Об-ра-зец	$S, 10^{-4}, \text{м}^2$	$\tau, \text{ч}$	Масса $m_1, \text{г}$	Масса $m_2, \text{г}$	$\Delta m = m_1 - m_2, \text{г}$	Концент-рация ингибито-ра, г/л	Ско-рость коррозии $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$	Z, %	γ
1	22,8	120	15,4577	14,7872	0,6705	0	2,4507		
2	22,8	120	15,1155	14,7617	0,3538	0,0125	1,2932	2,02	1,90
3	22,8	120	15,7172	15,3738	0,3434	0,025	1,2551	51,21	1,95
4	22,8	120	15,3458	14,9880	0,3578	0,05	1,3077	53,4	1,87
5	22,8	120	15,4208	15,0737	0,3471	0,100	1,3077	51,8	1,87
6	22,8	120	15,6586	15,3189	0,3397	0,200	1,2416	50,7	1,97

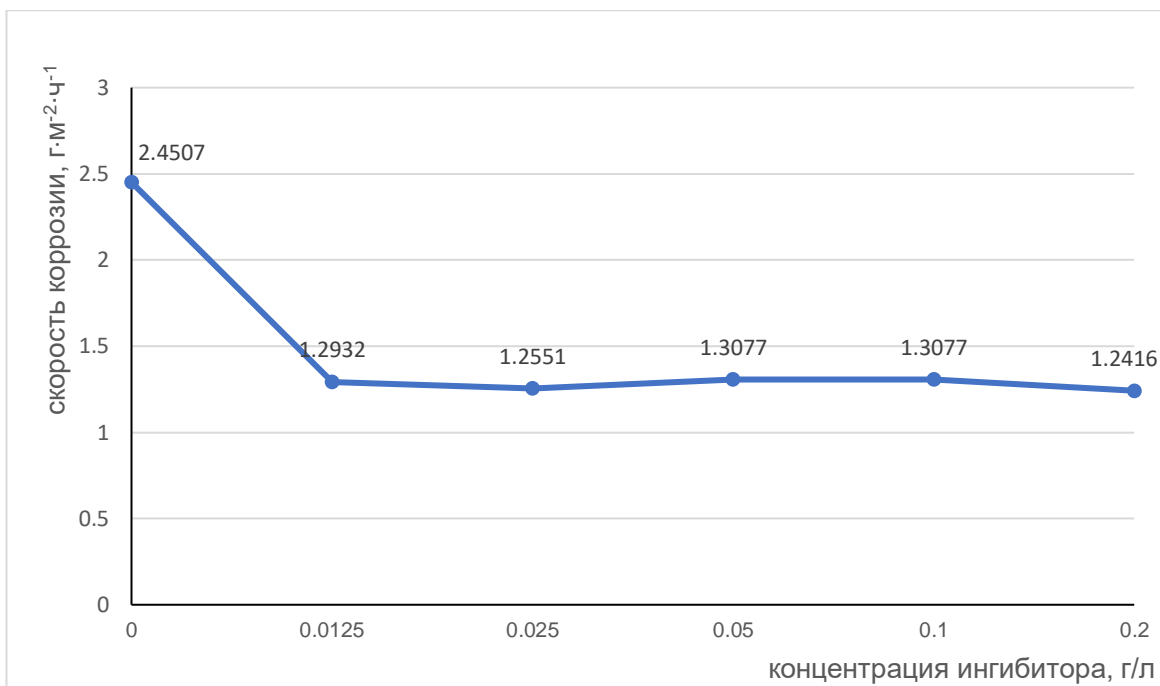


Рисунок 21 – Зависимость скорости коррозии полифосфата натрия от концентрации

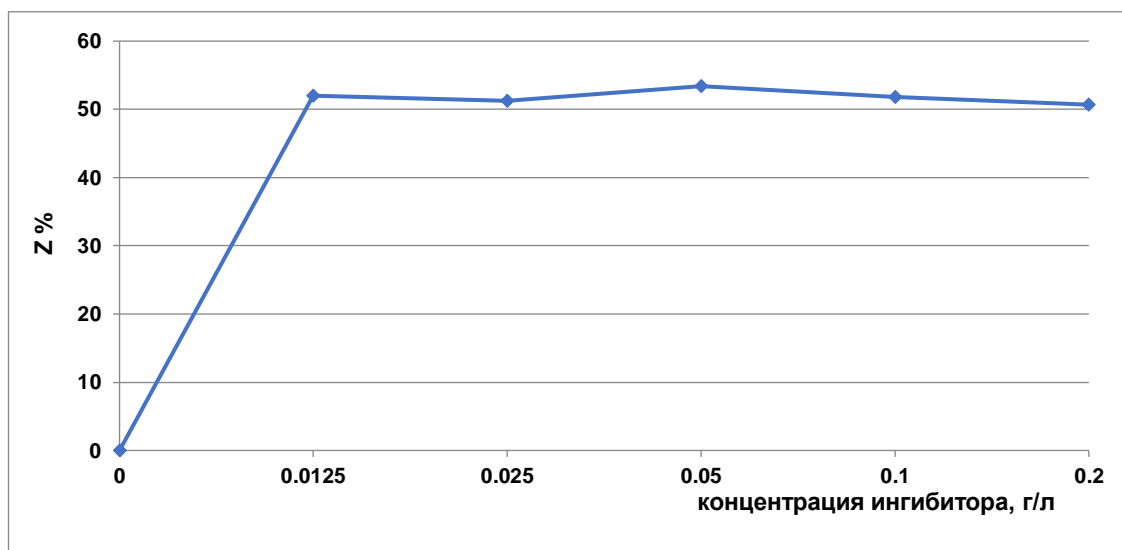


Рисунок 22 – Зависимость степени защиты полифосфата натрия от концентрации

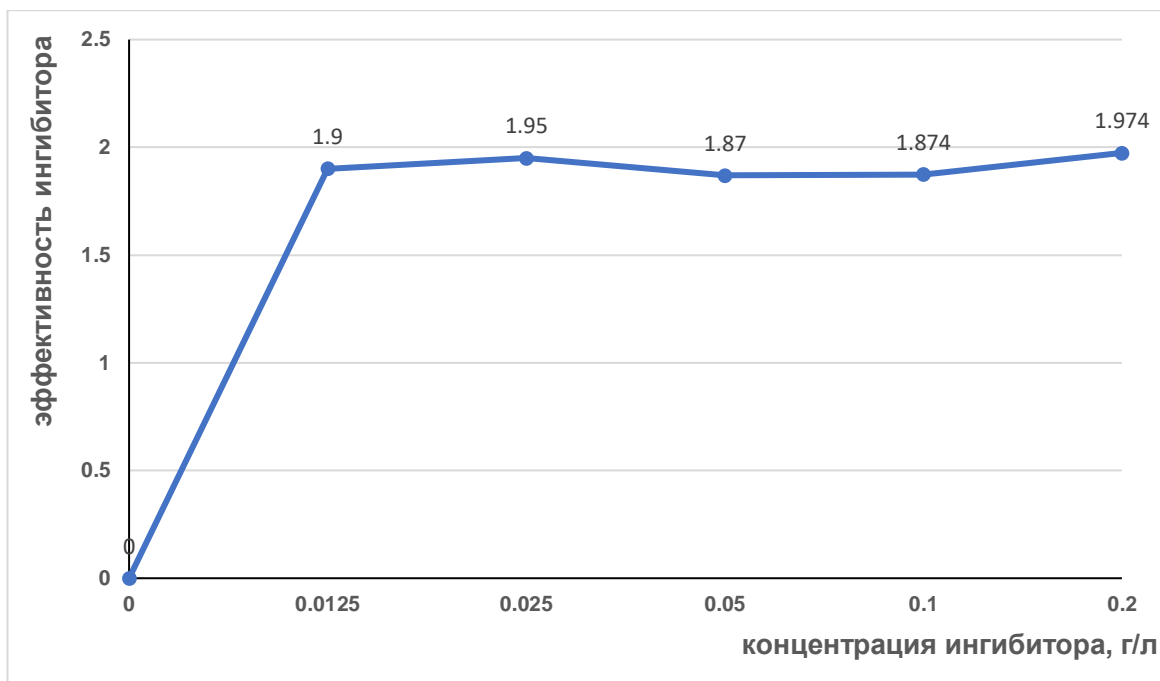


Рисунок 23 – Зависимость эффективности полифосфата натрия от концентрации

Как следует из данных таблицы 7, рисунки 21-23, максимальный защитный эффект (53,4%) достигнут при концентрации 0,05%, что может быть связано с его гидролизом.

3.1.6 Изучение противокоррозионной активности композиции КСИ-3 и полифосфата натрия

Для выявления синергетического антикоррозионного действия композиции, состоящей из изученного ранее КСИ-3 и полифосфата натрия), нами было исследована композиция, включающая 80% КСИ-3 и 20% полифосфата натрия (таблица 8, рисунки 24–26).

Таблица 8 – Зависимость антикоррозионных характеристик потенциального ингибитора коррозии (композиции триполифосфата натрия с КСИ-3) от концентрации

Образец	$S, 10^{-4}, \text{м}^2$	$\tau, \text{ч}$	Масса $m_1, \text{г}$	Масса $m_2, \text{г}$	$\Delta m = m_1 - m_2, \text{г}$	Концентрация ингибитора, г/л	Скорость коррозии, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$	Z, %	γ
1	22,8	120	15,9550	15,3005	0,6545	0	2,3922		
2	22,8	120	15,5312	15,2107	0,3205	0,0125	1,1714	51,04	2,04
3	22,8	120	15,3257	14,9922	0,3335	0,025	1,2189	49,1	1,96
4	22,8	120	15,5779	15,2230	0,3549	0,05	1,2971	45,8	1,84
5	22,8	120	15,0061	14,6726	0,3335	0,100	1,2189	49,1	1,96
6	22,8	120	15,2798	15,0731	0,2067	0,200	0,7555	68,4	3,17

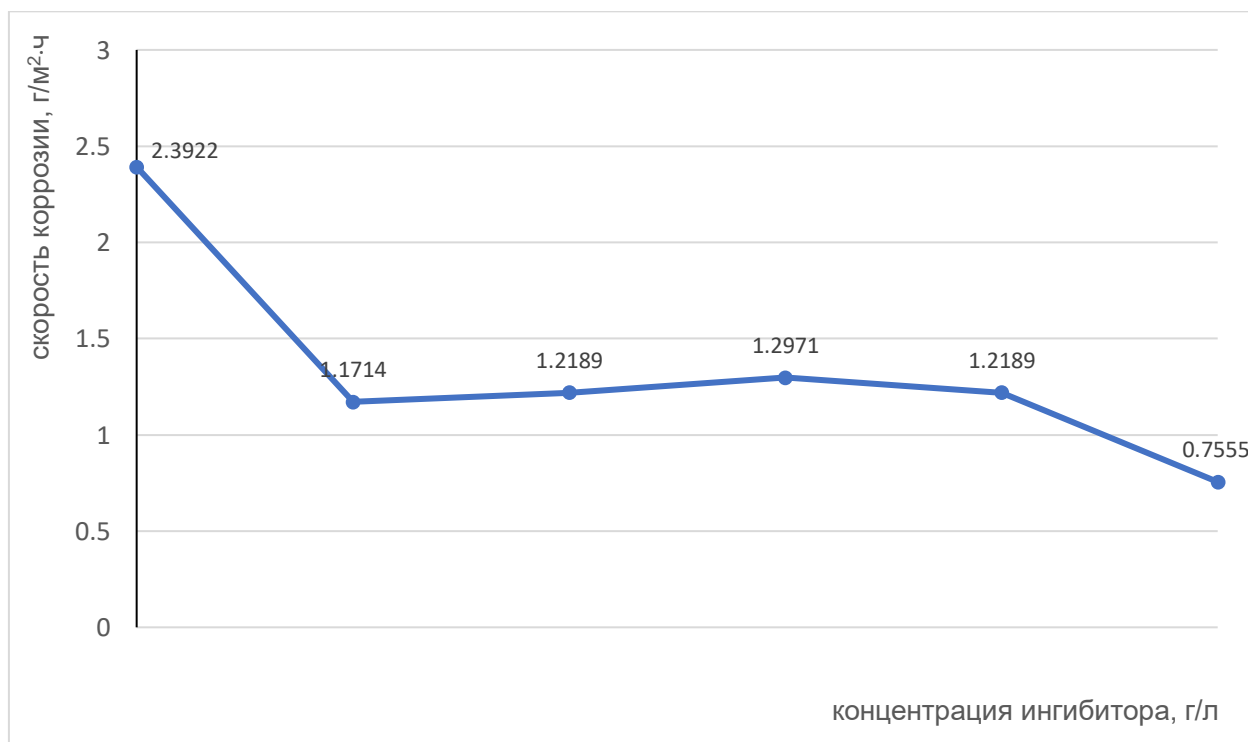


Рисунок 24 – Изменение скорости коррозии ($V_k, \text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) композиции триполифосфата натрия с КСИ-3 от концентрации

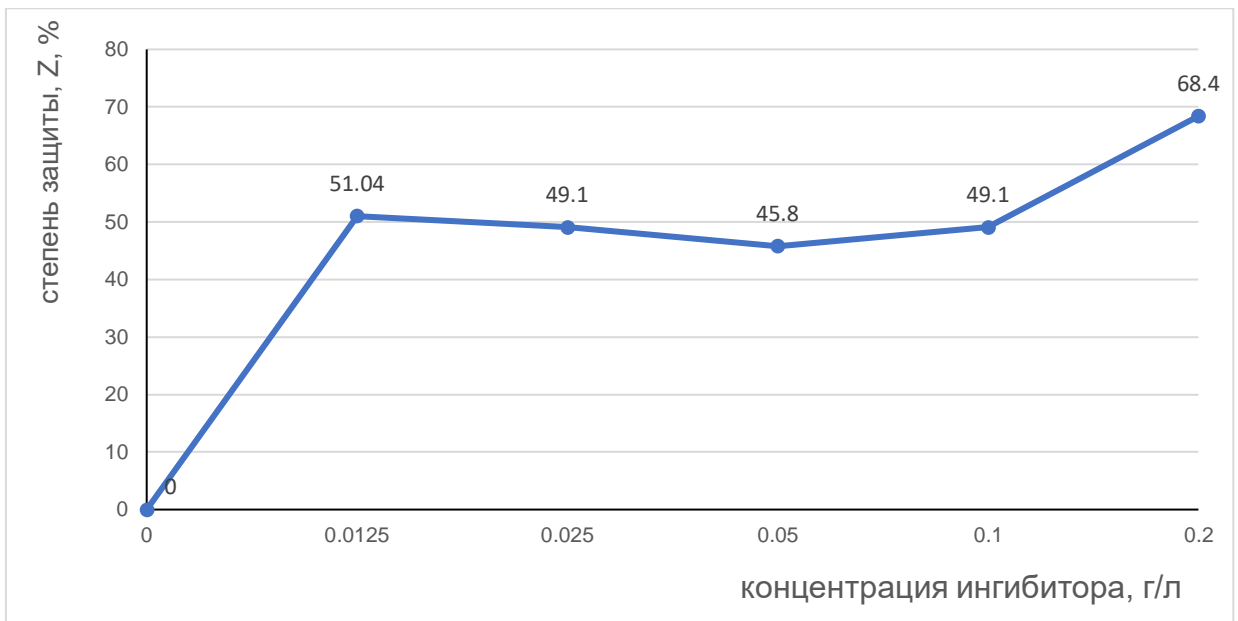


Рисунок 25 – Изменение степени защиты (Z, %) композиции триполифосфата натрия с КСИ-3 от концентрации

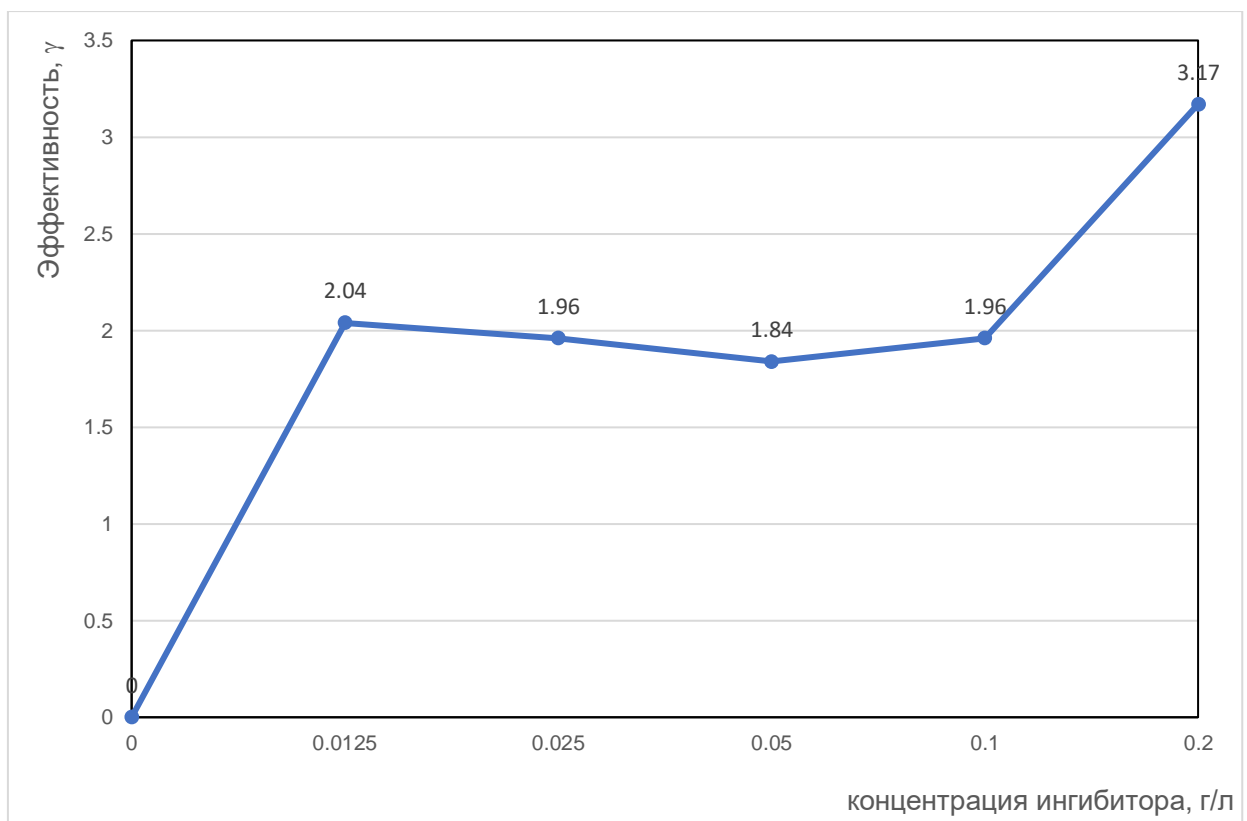


Рисунок 26 – Изменение эффективности (коэффициента торможения коррозии) (γ) композиции триполифосфата натрия с КСИ-3 от концентрации

Как показал анализ антикоррозионных свойств композиции, состоящей из 80% КСИ-3 и 20% полифосфата натрия, введением полифосфата натрия удалось повысить степень защиты стали до 68% при концентрации композиции 0,2 г/л.

3.1.6 Изучение противокоррозионной активности стандарта – тиомочевины

В качестве стандарта использована тиомочевина. Результаты представлены в таблице 9 и рисунках 27–29.

Таблица 9 – Зависимость противокоррозионных антикоррозионных характеристик тиомочевины от концентрации

Образец	S, 10 ⁻⁴ , м ²	τ, ч	Масса m ₁ , г	Масса m ₂ , г	Δm = m ₁ - m ₂ , г	Концентрация ингибитора, г/л	Скорость коррозии, г·м ⁻² ·ч ⁻¹	Z, %	γ
1	22,8	120	15,0093	14,9550	0,0543	0	0,1985		
2	22,8	120	15,7387	15,7252	0,0135	0,0125	0,0493	75,1	4,03
3	22,8	120	14,0554	14,0420	0,0134	0,025	0,049	75,2	4,05
4	22,8	120	15,3372	15,2987	0,0208	0,05	0,076	61,7	2,6
5	22,8	120	15,6456	15,6248	0,0385	0,100	0,1407	29,1	1,41
6	22,8	120	17,9297	17,8840	0,0457	0,200	0,167	15,8	1,18

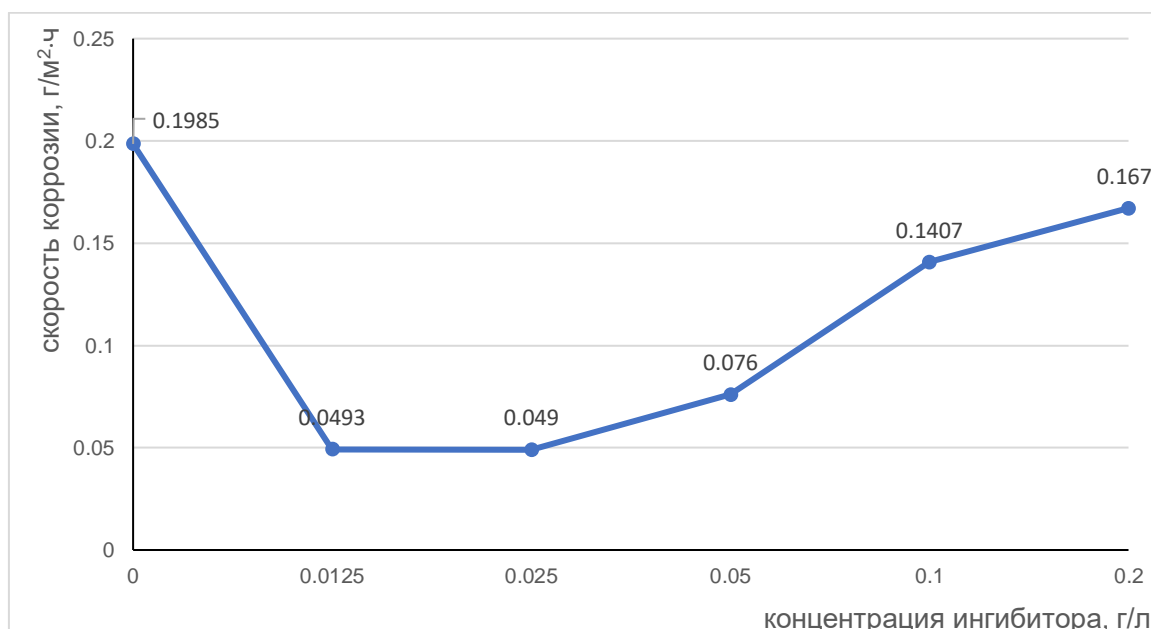


Рисунок 27 – Изменение скорости коррозии (V_k , г/м²·ч) тиомочевины от концентрации

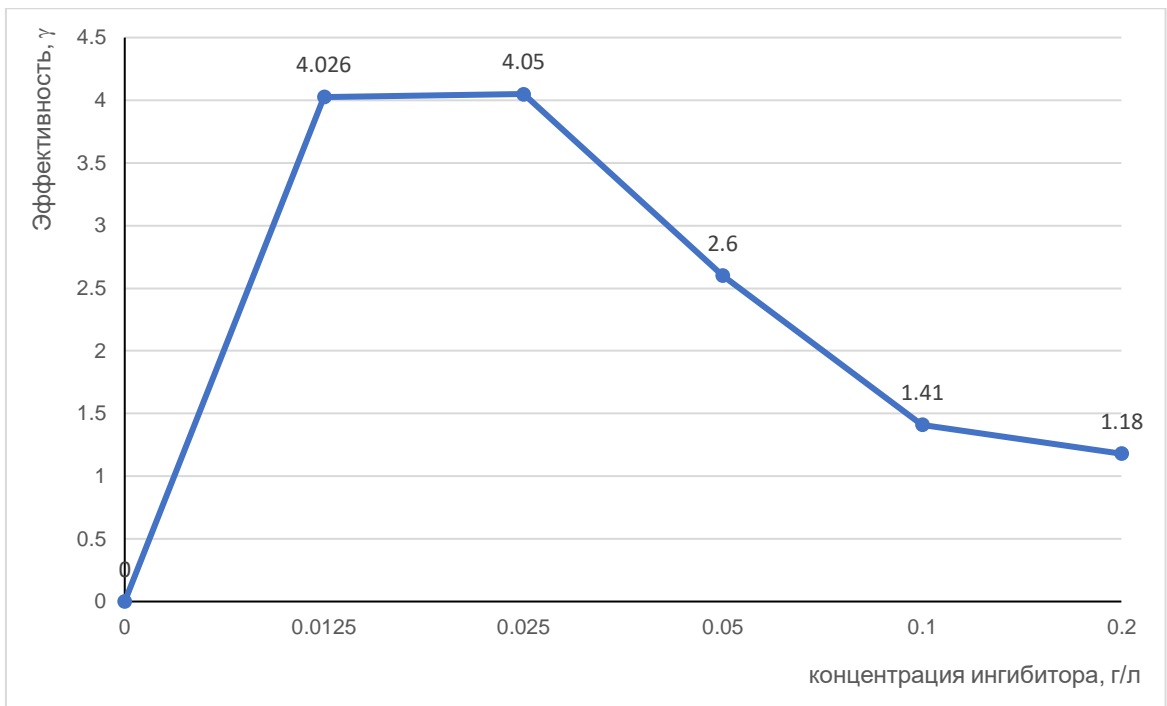


Рисунок 28 – Изменение эффективности (коэффициента торможения коррозии) (γ) тиомочевины от концентрации

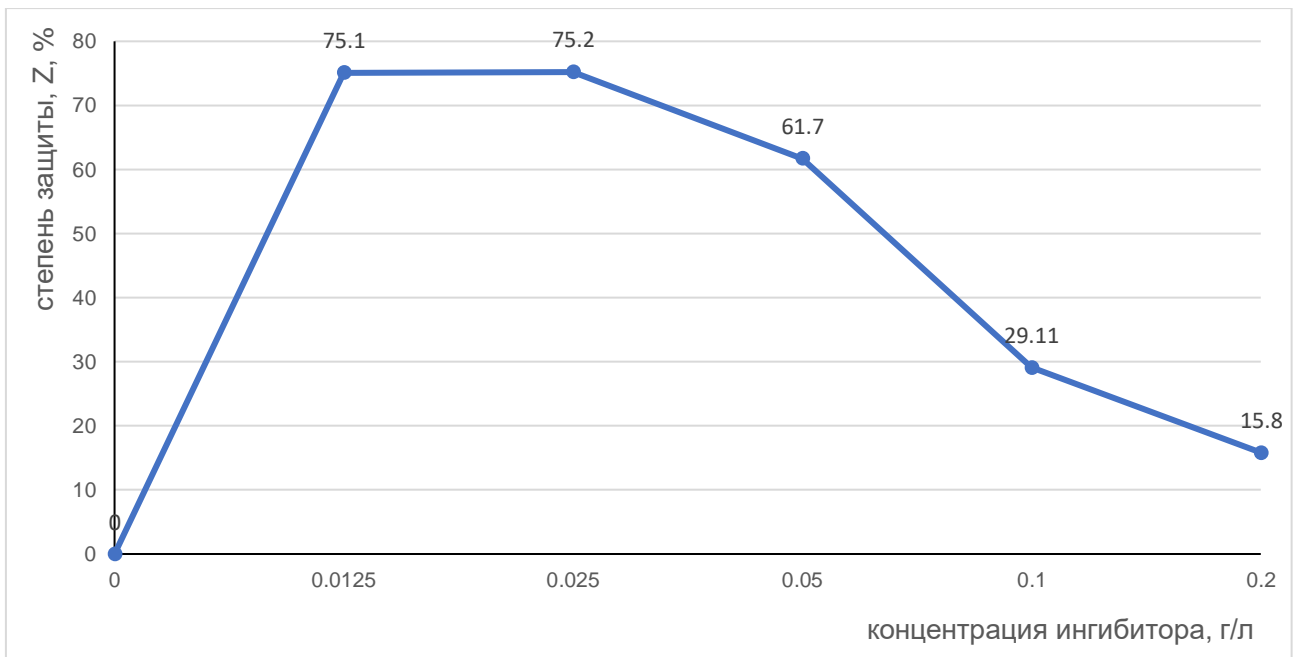


Рисунок 29 – Изменение степени защиты (Z, %) тиомочевины от концентрации

Заключение

Была изучена противокоррозионная активность азаетероциклических соединений в агрессивных кислых средах была (КСИ-1, КСИ-3, КСИ-6, КСИ-7) и органоминеральной композиции на основе КСИ-3 [45]. На основании данных гравиметрического анализа действия показано, что практически все изученные соединения в той или иной мере обладают активностью, ингибирующей коррозию металлов. Для сравнения противокоррозионной активности в агрессивных кислых средах была взята тиомочевина и полифосфат натрия [48].

1. Показано, что максимальную степень защиты проявляет КСИ-1, сочетающий в своей структуре 1,3-имидазольный фрагмент и метилфосфонатную группу, при этом степень защиты металла от коррозии составляет достигает ~90% в концентрации 0,1 г/л. Как и ожидалось, минимальный эффект показал КСИ-7, содержащий атомы серы в своей структуре, он показал самую низкое значение степени защиты металла 42%.

2. Была установлена зависимость антикоррозионного действия соединений от концентрации и было показано, что при использовании КСИ-1 и КСИ-6 защитное действие КСИ-1 (90,4%) проявлялось уже в концентрации 0,1%. В образце КСИ-1 ингибирующее коррозию действие отчетливо наблюдалось в концентрации 0,2%.

1. Показано, что защитные свойства ингибитора можно увеличить добавлением к действующему веществу полифосфата натрия, при этом степень защиты КСИ-3 удалось повысить с 60 до 68%.

2. Тиомочевина показала степень защиты в агрессивной среде ли 75,2 %, а полифосфат натрия в чистом виде дает результат степени защиты от коррозии 68,4 %.

3. Анализ полученных результатов показал перспективность дальнейшего изучения новых ингибиторов коррозии на основе азаетероциклических соединений, 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 2 докладов на международных конференциях [56].

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

1. Получены новые научные знания о противокоррозионных свойствах азациклических соединений;

2. Получены органоминеральные композиции на основе азаетероциклов и полифосфата натрия, которые способствовали увеличению противокоррозионной активности.

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

1. При целенаправленном поиске новых производных пиперидинового ряда, потенциально обладающих ингибирующим коррозию действием;

2. 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 ингибиторов коррозии в ряду азотсодержащих соединений и органоминеральных соединений на их основе проведена на высоком научно-теоретическом уровне, в основу ее легли сведения, известные из патентной и научно-технической литературы. Показано, что эти соединения и композиции на их основе обладают защитным действием против коррозии стали [55].

Список сокращений

Сокращение	Полное наименование
КСИ-1	Диметил[(1,2-фторбензил)(3-имидазолопропил)]диметоксифосфонат
КСИ-3	Гидрохлорид 1-(1-(2,5-диметоксифенил)-4-(нафталин-1-илокси)бут-2-инил)-4-метилпиперазина
КСИ-6	2-Оксопирролидин-1-карбодитиокислота
КСИ-7	$C_{24}H_{20}N_2O_8S_4$
$V_{нПГ}$	внутренняя плоскость Гельмгольца
$V_{ПГ}$	внешняя плоскость Гельмгольца
СТ-3	углеродистая сталь
ПАВ	поверхностно-активные вещества
КМК	критическая концентрация мицелл
ЭДЛ	двойной электрический слой
P	коэффициент упаковки
A_H	эффективная площадь хвостовой группы ПАВ
S	площадь поверхности образца, m^2
τ	время испытания, ч
Z	степень защиты, %
γ	эффективность ингибитора коррозии
m_1	масса образца, г
m_2	масса образца после испытаний, г
$V_{корр.}$	скорость коррозии образцов в неингибированной среде, $г \cdot м^2 \cdot ч$
$V_{к.з.}$	скорость коррозии образцов в ингибированной среде, $г \cdot м^2 \cdot ч^{-1}$

Список литературы

- 1 Demadis D.K.; Maverdeki E. Industrial Water Systems: Problems, Challenges and Solutions for Process Industries// *Desalination Journal*. - 2007. - V. 213. - P. 38-46.
- 2 El-Dhshan M.E. Corrosion and Scaling Problems Present in Some Desalination Plants in Abu-Dhabi // *Desalination Journal*. – 2001. - V. 138. - P. 371-377.
- 3 Schock M.R. Internal Corrosion and Deposition Control // *Water Quality and Treatment Hand Book*. Ed. Pontius F.W., 4th ed. – 1990. - American Water Works Association. - New York: Mc-Graw Hill.
- 4 Heitman H.G. Heitman, H.G. Saline water processing: desalination and treatment of seawater, brackish water and industrial waste water// *Saline Water Processing*. – Germany: VCH.- 1990. 322p. - ISBN : 3-527-27826-5.
- 5 Villamizar W., Casales M., Gonzalez-Rodriguez J., Martinez L. CO₂ corrosion inhibition by hydroxyethyl, aminoethyl, and amidoethyl imidazolines in water–oil mixtures // *J. Solid State Electrochem.* – 2007. - V.11- N 5. – P. 619-629.
- 6 Villamizar W., Casales M., Martinez L., Chacon-Naca J., Gonzalez Rodriguez J. Effect of chemical structure of hydroxyethyl imidazolines inhibitors on the CO₂ corrosion in water–oil mixtures // *J. Solid State Electrochem.* – 2008. - V.12- P. 193-201.
- 7 Villamizar W., Casales M., Gonzalez-Rodriguez J., Martinez L. An EIS study of the effect of the pedant group in imidazolines as corrosion inhibitors for carbon steel in CO₂ environments// *J. Materials and Corrosion*.- 2006.- V. 57.- N 9. – P. 696-704.
- 8 Bereket G., Yurt A. Inhibition of the corrosion of low carbon steel in acidic solution by selected quaternary ammonium compounds // *Anti-Corros. Method.*– 2002.- V.49.- N 3.- P. 210-220. DOI:[10.1108/00035590210431764](https://doi.org/10.1108/00035590210431764)
- 9 Olivares G.Z., Gayosso M.J.H., Mendoza J.L.M. Corrosion inhibitors performance for mild steel in CO₂ containing solutions// *Materials and Corrosion*. - 2007.- V. 58, N 6.- P. 427-437.
- 10 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.
- 11 Binks B.P., Fletcher P.D.I., Hicks J.T., Horsup D.I., Durnie W.H. Proceedings of NACE, Corrosion. - 2005.- NACE International: Houston. - Paper N 05307.
- 12 McMahon A. J. The mechanism of action of an oleic imidazoline based corrosion inhibitor for oilfield use // *Colloids and Surfaces*.- 1991. - V. 59.- N 8.- P. 187-208.
- 13 Ramachandran S., Tsai B.L., Blanco M., Chen H., Tang Y.C., Goddard W.A. Self-assembled monolayer mechanism for corrosion inhibition of iron by imidazolines// *Langmuir*.- 1996.- V. 12.- Iss. 12.- 6419-6428.
- 14 Jovancicevic V., Ramachandran S., Prince P. Inhibition of Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel by Imidazolines and Their Precursors// *Corrosion*.- 1999.- V. 55.- P. 449-455. <https://doi.org/10.5006/1.3284006>.

15Horsup D.I., Clark J.C., Binks B.P., Fletcher P.D.I., Hicks J.T. The Fate of Oilfield Corrosion Inhibitors in Multiphase Systems //Corrosion.- 2010.- V. 66.- N 3.- 036001–036001. doi.org/10.5006/1.3360913.

16Free M.L. Development and application of useful equations to predict corrosion inhibition by different surfactants in various aqueous environments // Corrosion.- 2002.- V. 58.- H. 1025–34.

17Gibbs J. Scientific Papers of J. Willard Gibbs, Yale: Longmans, Green and Co. - 1906. - <http://www.archive.org/stream/scientificpaperOogibbgoog/page/n9/mode/2up>.

18Tadros T.F. Applied Surfactants: Principles and Applications, Wiley-VCH, Weinheim. - 2005. – 654 p. ISBN: 978-3-527-30629-9.

19Hicks J.T. Surfactants Aspects of Corrosion Inhibitors, Ph.D. Thesis – Hull University.- 2007.- 634p.

20Clint J.H. Surfactant Aggregation. - Glasgow: Chapman and Hall – 1992. - 283p. ISBN 0-216-92905-9. doi.org/10.1002/bbpc.19920960527.

21McNaught A.D., Wilkinson A. IUPAC Compendium of Chemical Terminology.- 2nd ed. – Oxford: Blackwell Scientific Publications.- 1997 . - ISBN 0865426848.

22 Israelachvili J.N. Intermolecular and Surface Forces: with Applications to Colloidal and Biological Systems. – London: Academic Press.-1985. 296p. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19860901226> .

23Aveyard R., Binks B.P., Fletcher P.D.I. / The Structure, Dynamics and Equilibrium Properties of Colloidal Systems, eds. D.M. Bloor and E. Wyn-Jones. – NATO Series C. – Amsterdam: Kluwer Academic . – 1990.- P. 557–581 .

24Aveyard R., Binks B.P., Mead J. Interfacial tension minima in oil–water–surfactant systems. Effects of alkane chain length and presence of n-alkanols in systems containing aerosol OT// J. Chem. Soc. – Faraday Trans.- 1985. - V. 81.- N 1.- P. 2169-2177.

25Aveyard R., Binks B.P., Clark S., Mead J. Interfacial tension minima in oil–water–surfactant systems. Behaviour of alkane–aqueous NaCl systems containing aerosol OT// J. Chem. Soc. – Faraday Trans.- 1986. – V. 82.- P. 675-686.

26Aveyard R., Binks B.P., Mead J. Interfacial tension minima in oil–water–surfactant systems. Effects of alkane chain length and presence of n-alkanols in systems containing aerosol OT// J. Chem. Soc. – Faraday Trans.- 1986. – V. 82.- P. 1755-1770.

27Binks B.P. / Modern Aspects of Emulsion Science, ed. B.P. Binks.- Cambridge: Royal Society of Chemistry. - 1998. -441p.

28Lopetinsky R.G., Masliyah J.H., Xu Z. / Colloidal Particles at Liquid Interfaces, eds. B. P. Binks and T. S. Horozov. – Cambridge: Cambridge University Press. - 2006. -531p.

29H.J. Butt and M. Kappl, Surface and Interfacial Forces. – Weinheim: Wiley-VCH.- 2010.- 456p. ISBN: 978-3-527-80436-8.

30H. Helmholtz, – Pogg. Ann. , LXXXIX, 211 (1853).

31G. Goy, Compt. – Rend., 149, 654 (1909).

32D. L. Chapman, – Philos. Mag. , 25, 475 (1913).

33O. Stern, Z. – Elektrochem., 30 508 (1924). 46

- 34D. C. Grahame, Chem. Rev., 41, 441 (1947).
- 35J. O. M. Bockris, M. A. V. Devanathan and K. Muller, – Proc. Roal. Soc., A 274, 55 (1963).
- 36A. Delgado, F. Gonzalez-Caballero, R. Hunter, L. Koopal and J. Lyklema, – Pure Appl Chem., 77, 1753 (2005).
- 37G. E. Brown, V. E. Henrich, W. H. Casey, D. L. Clark, C. Eggleston, A. Felmy, D. W. Goodman, M. Gratzel, G. Maciel, M. I. McCarthy, K. H. Nealson, D. A. Sverjensky, M. F. Toney and J. M. Zachara –, Chem. Rev., 99, 77 (1998).
- 38V. S. Bagotsky, Fundamentals of Electrochemistry. – Wiley-Interscience, Hoboken (2006).
- 39G. H. Koch, M. P. H. Brongers, N. G. Thompson, Y. P. Virmani and J. H. Payer, Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States, – Publication No. FWHA-RD-01-156, U.S. Department of Transportation, Federal Highway Administration, Ohio (2002).
- 40 D. Brondel, R. Edwards, A. Hayman, F. Clamart, D. Hill, S. Mehta and T. Semerad. – Oilfield Review, 6, 4 (1994)
- 41 Завьялов В.В. Особенности коррозионного разрушения трубопроводов на месторождениях Западной Сибири // Защита металлов. 2003. -т. 39.-№3.-С. 306-310.
- 42Demadis, D.K.; Maverdeki, E. Industrial Water Systems: Problems, Challenges and Solutions for Process Industries// Desalination Journal.- 2007.- V. 213. - P. 38-46.
- 43 El-Dhshan, M.E., Corrosion and Scaling Problems Present in Some Desalination Plants in Abu-Dhabi// Desalination Journal.- 2001.- V. 138.- P. 371-377.
- 44Schock M.R. Internal Corrosion and Deposition Control //Water Quality and Treatment Hand Book. – Ed. Pontius F. W.- 4th ed.- 1990, American Water Works Association.- New York: Mc-Graw Hill.- 472p.
- 45Heitman H.G. Saline Water Processing .- 1990. - Germany: VCH- 332p.
- 46Ostroff A.G. Water and Corrosion// Introduction to Oil Field Water Technology . – Publ. NACE “National Association of Water Engineers” 2nd edition 1979.
- 47Abed El Aleem, Farag, A.; Al- Hazzaa M., El-Dahshan M.E. Effect of Hydrodynamic Conditions On The corrosion Of Mild Steel And Stainless Steel Alloys Containing Molybdenum in Seawater Desalination Processes// I.D.A Congress on Desalination and Water Sciences.- Abu Dhabi.- 1995.- V. 5.- P. 149164.
- 48 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.
- 49Jones D.A. / Principles and Prevention of Corrosion. – New York: Macmillan Publisher.- 1992.-551p.
- 50Blochl R., Muller H.S. Influence of particle size and particle/fluid combination on particulate fouling in heat exchangers// Canadian J. Chem. Eng.- 1990.- V. 68.- P. 585-591.

51 Epstein N. Fouling: Technical Aspects// Fouling of Heat Transfer Equipment.- Ed. Somerscales E.F.C., Knudsen, J.G.// Hemisphere.- Washington D.C. – 1981.- p. 31-423.

52 Andritsos, N., Kontopoulou, M. and Karabelas, A.J. – Canadian I. of Chem. Eng. 1996, v. 74, p. 911-919. DOI:10.1002/cjce.5450740614

53 Khan G., Basirun W.J., Kazi S.N, Ahmed P., Magaji L., Ahmed S.M. Electrochemical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by Quinazoline Schiff base compounds in hydrochloric acid solution// J. Colloid and Interface Science.- 2017/- Sep; 502:134-145.

54 Nobles, W. L. Studies on the mechanism of the Mannich reaction / W. L. Nobles, N. D. Potty // J. Pharm. Sci. - 1968. - Vol. 57, № 7. - P. 1097-1101.

55 Джоуль, Дж. Основы химии гетероциклических соединений / Дж. Джоуль, Г. Смит. - М.: Мир, 1975. - 398 с.

56 ГОСТ 9.506-87. Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности.