

«8D07101 -Мұнайхимия» мамандығы бойынша философия ғылымдарының докторы (PhD) ғылыми дәрежесін алуға арналған диссертациялық жұмысқа

АҢДАТПА

БОЛД АМАНГУЛЬ

«МҰНАЙ ЖАБДЫҚТАРЫНА АРНАЛҒАН КОРРОЗИЯҒА ҚАРСЫ ЖАБЫНДЫЛАР ӘЗІРЛЕУ»

Бұл жұмыс мұнай өңдеу зауыттарындағы жабдықтарды қорғау үшін металл беттеріне антикоррозиялық жабындарды әзірлеуге арналған.

Зерттеудің өзектілігі

Бүгінгі таңдағы металл коррозиясының проблемалары айтарлықтай экономикалық зиян келтіреді. Мұнай өндірісінде климаттық өндірістік жағдайлардың қатал болуына байланысты мұнай кәсіпшілігінің жабдықтарын коррозиядан қорғау өте маңызды. Металдардың бетін өңдеудің экологиялық қауіпсіз, энергия және ресурс үнемдейтін технологиялық процестерін құру түбегейлі жаңа химиялық конверсиялық жабындарды әзірлеудің арқасында мүмкін болды. Металл конструкцияларын коррозиядан қорғаудың кең таралған әдістерінің бірі - металдарды коррозияға қарсы жабындармен қаптау. Ондай жабындыларға әртүрлі химиялық жабындылар, бояулы-лактар (ЛБЖ) және электрохимиялық гальваникалық жабындылар жатады. Қазіргі уақытта жабындылармен қаптау арқылы металдарды коррозиядан қорғау әдісі қолдану аясы жағынан коррозиядан қорғаудың барлық әдістерінің ішінде бірінші орында.

Антикоррозиялық фосфатты, оксидті-циркониум жабындарды қолдану процестері жабындардың металл негізіне жоғары адгезияға беріктігі, жоғары адсорбциялық қабілеті, жоғары үйкеліске қарсы және экструзивті қасиеттері және төмен электрөткізгіштігі сияқты бірегей функционалдық қасиеттеріне байланысты әртүрлі техникалық мәселелерді шешу үшін өнеркәсіпте кеңінен қолданылады.

Қолданыстағы фосфаттау ерітінділерінің негізгі кемшіліктері: құрамында улы никель иондарының, нитрит иондарының және т.б. иондардың болуы; процестердің жоғары 70-90°C жұмыс температурасына байланысты жоғары энергия сыйымдылығы; тығыз тұнбалардың пайда болуына жол бермейтін сутегінің бөлінуі; жоғары шлак түзілуі болып табылады. Сонымен қатар, заманауи фосфаттау технологияларын енгізу өте күрделі жабдықты қажет етеді, ал процестің өзі қатаң бақылауды талап етеді, өйткені алынған жабындардың қасиеттері бос және жалпы қышқылдық, температура, үдеткіштердің концентрациясы және т.б. сияқты параметрлерге қатты тәуелді болады. Экологиялық таза органикалық азотты қосылыстар кезеңдердің санын азайтуға, фосфаттау процестерін тұрақтандыруға, сутегі бөлінуінің аса кернеулігін жоғарлатуға, температураны төмендетуге мүмкіндік беретін ең перспективті заттар бола алады.

Соңғы жылдары адгезивті фосфат қабаттарына балама ретінде әлемдік тәжірибеде нанокұрылымды керамикалық адгезиялық жабындары көбірек қолданыла бастады. Жаңа технологиялардың артықшылықтары фосфаттау процестерімен салыстырғанда олардың аз энергия сыйымдылығы мен өнімділігі, бұл өз кезегінде жабындарды қолдануға арналған ерітінділерді жылытуды қажет етпейді, параметрлерді қатаң бақылауды қажет етпейді, қолдануға оңай, әлдеқайда аз шлам түзеді және экологиялық таза болып табылады. Антикоррозиялық фосфатты және керамикалық жабындардың потенциалды тұтынушылары химия, металлургия, машина жасау және мұнай өндіру өнеркәсібінің кәсіпорындары болып табылады. Осыған байланысты адгезиялық фосфатты және жаңа оксидті-цирконий жабындарды алудың жаңа әдістерін әзірлеу өзекті болып табылады.

Жұмыстың мақсаты

Өнеркәсіптің мұнай-химия, машина жасау және аспап жасау салаларында қолдану үшін адгезивті нанокұрылымды керамикалық және фосфатты қаптамаларды лак-бояу жабындарының астына қондырудың импорттың орнын алмастыратын әдісін әзірлеу.

Зерттеу нысаны

Болат және жез үлгілерінің бетіндегі адгезиялық фосфат жабындары, болат үлгілерінің бетіндегі нанокұрылымды оксидті-цирконий жабындары.

Зерттеу пәні

Болат және жез үлгілерінің бетінде фосфат және оксидті-цирконий антикоррозиялық қорғаныс жабындарының түзілу процесі.

Зерттеу әдістері

Фосфатты және керамикалық жабындылардың қорғаныс және антикоррозиялық сипаттамалары вольтамперметрия және Акимовтың визуалды әдісімен анықталды. Коррозияға төзімділіктің электрохимиялық зерттеулері Gamry Reference және Autolab потенциостаттары арқылы жүргізілді. Тұзды тұман камерасында коррозиялық сынақтар (Ascott S450iP) жүргізілді. Әзірленген жабындардың қасиеттері келесі физикалық-химиялық әдістер кешенін қолдану арқылы зерттелді: сканерлеуші электронды микроскоп (SEM), металлографиялық микроскопия, спектроскопиялық эллипсометр, ЛК-1 гониометрі, PosiTestAT сандық адгезиометрі; РФЭ спектрлері HB100 OGE микроскопына (Vacuum Generators) GB орнатылған арнайы CLAM100 камерасының көмегімен тіркелді.

Қорғауға ұсынылатын негізгі тұжырымдар

1. Жезден және болаттан жасалған үлгілердегі фосфат жабындарының коррозияға төзімділігін циклдік вольтамперлік қисықтардың катод бөлігіндегі максималды (А) ток мөлшері бойынша анықтаудың электрохимиялық әдісі ұсынылды, бұл ерітінділерді саралап таңдауға және фосфаттауға жағдай жасауға мүмкіндік береді.

2. Жез бен темірді электрохимиялық әдіспен химиялық фосфаттандырудың оңтайлы шарттары циклдік вольтамперлік қисықтарды алу арқылы анықталды.

3. Болат үлгілерінде фосфат жабындарын алу үшін Мажеф тұзы мен гидроксилламин негізіндегі фосфат ерітіндісінің құрамы әзірленді, бұл қоршаған ортаға теріс әсер ететін мыс, никель, мырыш, хром сияқты ауыр металдардың тұздарын айтарлықтай азайтуға мүмкіндік береді. Коррозияға төзімділігі жоғары төмен температуралы жабындарды алуға мүмкіндік беретін органикалық нитроқосылыстарды үдеткіш ретінде пайдалана отырып, тот түрлендіргіштеріне негізделген фосфаттау ерітінділері әзірленді.

4. Алғаш рет құрамында гексафторцирконий қышқылы, вольфрам және молибден тұздары бар ерітінділерден жасалған лак-бояу жабындары үшін адсорбциялық қабаттар ретінде пайдаланылатын оксидті-цирконий жабындарын болат бетіне қондырудың оңтайлы шарттары әзірленді.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы

Диссертациялық жұмыстың ғылыми жаңалығы мен өзіндік ерекшелігі төмендегідей:

1. Циклді вольтамперлік қисықтарының катод аймағындағы сипаттамалық максималды токтың (А) шамасына негізделген болат және жез үлгілеріндегі фосфат жабындарының коррозияға төзімділігін анықтаудың электрохимиялық әдісі ұсынылды, бұл ерітінділерді таңдауды және фосфаттауды жүргізу шарттарын саралауға мүмкіндік береді.

2. Қоршаған ортаға теріс әсер ететін мыс, никель, мырыш, хром сияқты ауыр металдардың тұздарын айтарлықтай азайтуға мүмкіндік беретін болат үлгілерінде фосфат жабындарын алу үшін фосфат ерітіндісінің (гидроксилламин қосылған Мажеф тұзы негізіндегі) құрамы әзірленді.

3. Коррозияға төзімділігі жоғары төмен температуралы жабындарды алуға мүмкіндік беретін органикалық нитроқосылыстарды (нитрофенол, натрийдің м-нитробензосульфонат) үдеткіш ретінде пайдалана отырып, тот түрлендіргіштер негізінде фосфаттау ерітінділері әзірленді, алынған жабынды Акимов әдісі бойынша коррозияға тұрақтылығы 330 с дейін коррозияға төзімділікті көрсетті, бұл белгілі фосфат жабындарымен салыстырғанда жабындардың коррозияға төзімділігінен едәуір асады. Тұндыру температурасы 40°C және тұндыру уақыты 10 мин болған кезде концентрациясы 5 г/л нитрофенолды үдеткіш ретінде пайдалана отырып, "Фосфомет" ерітіндісінен тұндырылған фосфат жабындары ең үлкен коррозияға төзімділікке ие екендігі көрсетілген.

4. Құрамында гексафторцирконий қышқылы, молибден және вольфрам иондары бар болат бетіне оксидті-цирконий жабындарын қондыруға арналған ерітінді әзірленді. Болат бетіне оксидті-цирконий жабындарын қондыруға арналған ерітіндінің оңтайлы құрамы – Zr (IV) – 1,5 г/л; Mo(VI) – 0,05 г/л; W(VI) - 0,05 г/л. Болат бетіне оксидті-цирконий жабындарын қондырудың оңтайлы шарттары - рН – 4,5-5,5; $t_{\text{ерітінді}}$ - 40°C; $\tau_{\text{тұндыру}}$ - 5 мин.; $t_{\text{кептіру}}$ - 60°C; $\tau_{\text{кептіру}}$ – 10 мин.

5. Акимов әдісімен және тұзды тұман камерасында коррозияға төзімділік сынаулары ұсынылған цирконий оксидінің қорғаныс қабілеті бойынша лак-бояу жабындары (ЛБЖ) астындағы адгезиялық қабаттарға қойылатын талаптарға сәйкес келетінін көрсетті, өйткені бұл жағдайларда кесу орнынан коррозияның ену ені 185 сағаттық сынақтан кейін 2,0 мм-ден аспайды.

6. Элементтердің жеке РФЭ спектрлері осы элементтердің жабынға қандай қосылыстар түрінде қосылатындығын анықтауға мүмкіндік берді. Оттегінің кең шыңын темір, цирконий және молибден оксидтерінің қоспасы ретінде түсіндіруге болады. Темір Fe_2O_3 оксиді түрінде кездеседі. Цирконий үшін энергия шыңы ZrO_2 оксидіне сәйкес келеді. Молибден MoO_3 (232,8 эВ) оксиді, ал вольфрам WO_3 (35,9 эВ) оксиді түрінде кездеседі, бұл оксид-цирконий жабындарының пайда болу механизмін растауға мүмкіндік берді.

7. Болат беттерінде әзірленген оксидті-цирконий жабындарының коррозияға төзімділігі Interlox 5705 шетелдік аналогының коррозияға төзімділігінен айтарлықтай асып түседі. Біз әзірлеген оксидті-цирконий жабынының коррозияға төзімділігі – 35с. (Акимов әдісі), ал Interlox 5705 коррозияға төзімділігі -18 с.

Зерттеудің теориялық және практикалық маңыздылығы

Диссертациялық жұмыста алынған нәтижелер, коррозияға қарсы фосфатты және цирконий оксиді жабындары саласындағы белгілі білімді кеңейтті. Антикоррозиялық жабындарды түзілу шарттарының жаңа электрохимиялық әдісін әзірлеу іргелі және қолданбалы электрохимияға қосқан үлес болып табылады. Фосфат жабындарын қалыптастыруды ұсынудың артықшылықтары: жабын $25-30^{\circ}C$ температурада қондырылғандықтан, төмен энергия сыйымдылығы; жоғары өнімділік, өйткені ерітіндінің параметрлерін және фосфаттау процесінің өзін қатаң бақылау қажет емес; фосфаттардың металл бетіне жақсы адгезиясына ықпал ететін, сутегінің бөлінбеуі; шламның болмауы және қоршаған ортаға теріс әсер етпеуі; фосфатты жабынды қондыру құны мен уақытын қысқарту болып табылады. Наноөлшемді керамикалық жабындарды түзілуі бойынша зерттеулер мұнай өңдеу кәсіпорындарында кеңінен қолданылатын, энергияны көп қажет ететін және экологиялық қауіпті хроматизация және фосфаттау процестерін ауыстыруға мүмкіндік береді.

Алынған нәтижелердің сенімділігі мен негізділігі

Жасалған зерттеулердің жоғары ғылыми деңгейі Қазақстандағы және шетелдік журналдардағы ғылыми жарияланымдармен, сондай-ақ халықаралық конференциялар мен симпозиумдардағы нәтижелерін апробациялаумен расталады.

Зерттеудің дереккөздері пайдаланылған әдебиеттер тізімінде келтірілген түпнұсқа ғылыми еңбектер болып табылады.

Автордың жеке үлесі

Зерттеу нысанындағы антикоррозиялық жабындарды алу, коррозияға тұрақтылығы жоғары жабындар туралы ғылыми-зерттеу жұмыстарын әдеби көздерінен іздестіру және зерттеулерді талдау, диссертациялық жұмыстың теориялық және эксперименттік бөлімдерін жазу, жұмыстың эксперименттік бөлімін орындау, алынған эксперименттік мәліметтер мен тұжырымдарды жалпылау, түсіндіру, қорытындылап түйіндеуді автор өзі жүргізді.

Жарияланымдар

Диссертациялық жұмыстың негізгі нәтижелері 12 басылымда, оның ішінде Scopus (Elsevier, Нидерланды) және Web of Knowledge (Thomson Reuters, АҚШ), дерекқорына кіретін Халықаралық ғылыми басылымдарда 5 мақала;

отандық ғылыми басылымда (БҒСБК) 1 мақала; халықаралық және республикалық ғылыми конференциялар жинағында 5 басылым бірлескен авторлықта жарияланды. Бірлескен авторлық жұмыстың нәтижелерінің өтінімі бойынша 1 оң шешім (пайдалы модельге патент) алынды.

Thomson Reuters мәліметтер базасында немесе Scopus халықаралық ғылыми мәліметтер қорына енгізілген басылымдарда импакт-факторы жоғары мақалалар:

1. Bold A., Sassykova L.R., Fogel L.A., Vagramyan T.A., Abrashov A.A. Influence of Molybdenum and Tungsten on the Formation of Zirconium Oxide Coatings on a Steel Base // Coatings. – 2021. – V. 11, № 1. – P. 42-52. (Web of Science - Q2, Scopus percentile 64%)

2. Statsyuk V., Fogel L., Bold A., Sultanbek U., Ait S. Protective properties of phosphate coatings based on rust converter // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2020. – V. 55, № 6. – P. 2151-2157. (Scopus percentile 34%)

3. Statsyuk V., Zhurinov M., Fogel L., Bold A., Sassykova L., Vagramyan T., Abrashov A. Using cyclic voltammetry to determine the protective ability of phosphate coatings // Functional Materials. – 2020. – V. 27 (3). – P. 605-610. (Q4 WOS в ESCI).

4. V. N. Statsyuk, A. Bold, L. A. Fogel, U. Sultanbek and Zh. Tilepbergen. Determination of the conditions of phosphate coatings formation on iron by voltammetric method / Rasayan Journal of Chemistry, 2020. 13 (1), 339- 345 (Scopus percentile 51%)

5. M. Zh. Zhurinov, V.N. Statsyuk, L.A. Fogel, A. Bold, A. A. Abrashov and A. Kostiuk. Determination of the optimal deposition conditions oxide-zirconium coating on steel base / Rasayan Journal of Chemistry, 2019. – Vol 12(3), P.1287-1293. (Scopus percentile 51%)

Қазақстан республикасы БҒМ БҒССҚК ұсынған басылымдардағы жарияланымдар

1. Statsjuk V.N., Fogel L.A., Zhurinov M. Zh., Bold A., Sultanbek U., Tilepbergen Zh., Ait S., Sassykova L., Vagramyan T.A., Abrashov A.A. Accelerated low-temperature phosphating from solutions of rust converters // News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology. – 2020. – V. 4, № 439. – P. 79-86.

Халықаралық шетелдік және отандық ғылыми конференциялар материалдарындағы жарияланымдар

1. Bold A., Fogel L.A., Statsyuk V.N., Sassykova L.R., Sultanbek U., Ait S., Tilepbergen Zh. Zh., Vagramyan T.A., Abrashov A.A. Using of rust converters for deposition of anti-corrosion coatings // Materials today proceedings. – 2020. – V. 31 (3). – P. 502-505.

2. Болд А., Фогель Л.А., Сасыкова Л.Р. Определение защитных свойств антикоррозионных покрытий на стали вольтамперометрическими методами / Успехи в Химии и Химической Технологии. - 2021. -Том XXXV. - № 5. – С. 20-23.

3. Болд А., Сасыкова Л., Ваграмян Т., Фогель Л. Испытание защитных свойств фосфатных покрытий в модельных растворах и в воде Павлодарского

нефтехимического завода / XI Международный Беремжановский Съезда по Химии и Химической Технологии. – 2021. – С. 74-76

4. А. Болд, В.Н. Стацюк, Л.А. Фогель, Л.Р. Сасыкова Определение защитных свойств антикоррозионных покрытий на стали вольтамперометрическим методом, VI Международная Российско-Казахстанская научная конференция «Химические технологии функциональных материалов», 15-16 июня 2020 года, С. 36-39.

5. Болд А., Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Сасыкова Л.Р. Влияние ионов молибдена на состояние оксидно-цирконевых покрытий на стальной основе // X Международный Беремжановский Съезда по Химии и Химической Технологии. – 2019. – №1. – С. 71–72.

Пайдалы модельге патент:

1. Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Журинов М.Ж., Болд А. Патент на полезную модель №5332. Способ определения оптимального состава антикоррозионных покрытий на стали. Опубликовано в бюл. 28.08.2020г. KZ 5332 U1 2020.

Диссертациялық жұмысты апробациялау

Диссертацияның негізгі нәтижелері Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-дың химия және химиялық технологиялар факультетінің семинарларында, сондай-ақ келесі халықаралық конференцияларда ұсынылып, талқыланды:

- «Обработка поверхности и защита от коррозии» - Д.И. Менделеев атындағы РХТУ-дың 100 жылдығына арналған халықаралық конференциясы (2021 ж., Мәскеу қ., Ресей);

- «Химия және химиялық технология» - XI Халықаралық Бірімжанов съезді, (2021 ж., Алматы қ., Қазақстан);

- «Chemical Technology of Functional Materials» - Халықаралық ғылыми конференциясы (2020 ж., Алматы қ., Қазақстан);

Диссертация тақырыбының ғылыми зерттеу жобалармен байланысы

Диссертациялық жұмыс ҚР ҒЖБМ қаржыландырған АР05133055 «Мұнай жабдықтарына арналған коррозияға қарсы фосфат материалдарын әзірлеу» (мем.тіркеу №0118РК00278); АР05132222 «Жақсартылған сипаттамалары бар керамикалық адгезивті наножабындыларды жасаудың ресурсты үнемдейтін технологиясын дамыту» (мем.тіркеу №0118РК00276) ғылыми жобалары шеңберінде орындалды.

Диссертацияның құрылымы мен көлемі. Диссертациялық жұмыс нормативті сілтемелер, белгілеулер мен қысқартулар, кіріспе, 3 тараудан, жалпы қорытындылардан және пайдаланылған дереккөздер тізімінен тұрады. Диссертация 118 бетте берілген, 12 кестеден, 75 суреттен тұрады. Пайдаланылған әдебиеттер тізімінде 119 дереккөзі бар.