

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности «8D07101– Нефтехимия»

БОЛД АМАНГУЛЬ

РАЗРАБОТКА АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ НЕФТЕПРОМЫСЛОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Диссертационная работа посвящена разработке антикоррозионных покрытий на металлических поверхностях с целью защиты оборудования на нефтеперерабатывающих предприятиях.

Актуальность темы

Сегодняшние проблемы коррозии металлов наносят значительный экономический ущерб. Защита от коррозии нефтепромыслового оборудования особенно важна, поскольку климатические производственные условия нефтедобычи являются суровыми. Для защиты металлических конструкций от атмосферной коррозии наиболее широко используются лакокрасочные покрытия (ЛКП). Создание экологически безопасных, энерго- и ресурсосберегающих технологических процессов обработки поверхности металлов стало возможным благодаря разработке принципиально новых химических конверсионных покрытий. Одним из наиболее распространенных методов защиты металлических конструкций от коррозии является нанесение антикоррозионных покрытий. К ним относятся различные химические покрытия, краски, лаки (ЛКП) и электрохимические гальванические покрытия. В настоящее время защита от коррозии покрытиями занимает первое место среди всех методов защиты от коррозии по области применения.

Процессы нанесения антикоррозионных фосфатных и оксидно-циркониевых покрытий находят широкое применение в промышленности для решения различных технических задач, что обусловлено уникальными функциональными свойствами этих покрытий, такими как высокая коррозионная стойкость, высокая прочность сцепления с металлической основой, высокая адсорбционная способность; высокие антифрикционные свойства и низкая электропроводность. Основными недостатками существующих растворов фосфатирования является содержание в их составе токсичных ионов никеля, нитрит иона и др.; большая энергоемкость, обусловленная высокими рабочими температурами процессов 70-90°C; выделение водорода, препятствующего формированию плотных осадков, высокое шлакообразование. Кроме того, для реализации современных технологий фосфатирования необходимо достаточно сложное оборудование, а сами процессы требуют жесткого контроля, поскольку свойства формирующихся покрытий сильно зависят от таких параметров, как свободная и общая кислотность, температура, концентрация ускорителей и др. Наиболее

перспективными веществами, которые бы позволили сократить число стадий, стабилизировать процессы фосфатирования, увеличить перенапряжение выделения водорода, уменьшить температуру могут служить экологически безопасные органические азотсодержащие соединения.

В последние годы в качестве альтернативы адгезионным фосфатным слоям в мировой практике все больше применение находят nano структурированные керамические, в частности, оксидно-циркониевые адгезионные покрытия. Преимуществами новых способов является их меньшая энергоемкость и технологичность по сравнению с процессами фосфатирования. Растворы для нанесения данных покрытий не требуют нагрева, не требуют такого строгого контроля параметров, просты в применении, образуют гораздо меньше шлама и более экологичные. Потенциальными потребителями антикоррозионных фосфатных и керамических покрытий являются предприятия химической, металлургической, машиностроительной и нефтедобывающей промышленности. В связи с этим, разработка новых способов нанесения адгезионных фосфатных и оксидно-циркониевых покрытий является **актуальной** научно-прикладной задачей.

Целью работы является разработка новых импортозамещающих способов нанесения адгезионных наноструктурированных керамических и фосфатных покрытий под лакокрасочные покрытия (ЛКП) с целью использования в нефтехимической, машинно- и приборостроительной отраслях промышленности.

Объектами исследования являются адгезионные фосфатные покрытия на поверхности стальных и латунных образцов, наноструктурированные оксидно-циркониевые покрытия на поверхности стальных образцов.

Предметом изучения являются процесс формирования фосфатных и оксидно-циркониевых антикоррозионных защитных покрытий на поверхности железных и латунных образцов.

Методами исследования

Защитные и коррозионные характеристики фосфатных и керамических покрытий определяли методом вольтамперметрии и визуальным методом Акимова. Электрохимические исследования коррозионной стойкости проводили на потенциостате Gamry Reference и Autolab. Коррозионные испытания в камере соляного тумана (Ascott S450iP). Свойства разработанных покрытий были исследованы комплексом физико-химических методов: сканирующей электронной микроскопией (СЭМ), металлографической микроскопией, спектроскопический эллипсометр, Гониометр ЛК-1, цифровой адгезиометр PosiTestAT; РФЭ спектры регистрировали с помощью специальной камеры CLAM100, установленной на Оже-микроскопе HB100 (Vacuum Generators), GB.

Новизна работы

Диссертация представляет следующие оригинальные результаты:

1. Предложен электрохимический способ определения коррозионной стойкости фосфатных покрытий на железных и латунных образцах по величине тока характеристического максимума (А) в катодной области циклических

вольтамперных кривых, дающий возможность дифференцированного подбора растворов и условий для проведения фосфатирования. Получен патент на полезную модель.

2. Разработан состав фосфатирующего раствора для получения фосфатных покрытий на железных образцах (на основе соли Мажеф с добавками гидроксиламина) с использованием минимальных концентрации солей тяжелых металлов, таких как медь, никель, цинк, хром, оказывающий негативного влияния на окружающую среду.

3. Разработаны растворы фосфатирования на основе преобразователей ржавчины с использованием в качестве ускорителей органических нитросоединений (нитрофенол, м-нитробензосульфат натрия), позволяющие получить коррозионные покрытия с коррозионной стойкостью до 330 с по методу Акимова, что значительно превышает коррозионную стойкость покрытий по сравнению с известными фосфатными покрытиями. Показано, что наибольшей коррозионной стойкостью обладают фосфатные покрытия, осажденные из раствора «Фосфомет» с использованием в качестве ускорителя нитрофенола с концентрацией 5 г/л, при температуре осаждения 40°C и времени осаждения 10 мин.

4. Разработан новый раствор для нанесения оксидно-циркониевых покрытий на стальную основу, содержащий гексафторциркониевую кислоту, ионы молибдена и вольфрама. Оптимальный состав осаждения оксидно-циркониевых покрытий на стали – Zr (IV) – 1,5 г/л; Mo(VI) – 0,05 г/л; W(VI) – 0,05 г/л. Оптимальные условия осаждения оксидно-циркониевых покрытий на стали - pH – 4,5-5,5; $t_{\text{раствора}}$ - 40-45°C; $\tau_{\text{осаждения}}$ - 5 мин.; $t_{\text{сушки}}$ - 60-70°C; $\tau_{\text{сушки}}$ – 10 мин.

5. Испытания коррозионной стойкости по методу Акимова и в камере соляного тумана показали, что предложенные оксидно-циркониевые покрытия по защитной способности удовлетворяют требованиям, предъявляемым к адгезионным слоям под лакокрасочные покрытия (ЛКП), поскольку ширина проникновения коррозии от места надреза в этих случаях не превышает 2,0 мм после 185 часов испытаний.

6. По результатам анализа РФЭС показано, в виде каких соединений железо, цирконий, молибден и вольфрам включаются в покрытие. Широкий пик кислорода можно интерпретировать как смесь оксидов железа, циркония и молибдена. Железо присутствует в форме оксида Fe₂O₃. Положение пика энергии для циркония соответствует оксиду ZrO₂. Молибден присутствует в виде оксида MoO₃ (232,8 эВ), а вольфрам в виде оксида WO₃ (35,9 эВ).

7. Коррозионная стойкость разработанных оксидно-циркониевых покрытий на поверхности стали значительно превосходит коррозионную стойкость зарубежного аналога Interlox 5705. Коррозионная стойкость разработанного нами оксидно-циркониевого покрытия составляет – 35с (метод Акимова), а коррозионная стойкость Interlox 5705 -18 с.

Положения, выносимые на защиту

1. Разработан электрохимический способ определения коррозионной стойкости фосфатных покрытий на латунном и железном образцах по величине

тока максимума на катодной части циклических вольтамперных кривых, дающий возможность дифференцированного подбора растворов и условий для проведения фосфатирования.

2. Определены оптимальные условия для химического фосфатирования латуни и железа с использованием электрохимического метода путем снятия циклических вольтамперных кривых.

3. Разработан состав фосфатирующего раствора на основе соли Мажеф и гидроксилamina для получения фосфатных покрытий на железных образцах, позволяющий исключить использование солей тяжелых металлов, таких как медь, никель, цинк, хром, не оказывающий негативного влияния на окружающую среду. Разработаны растворы фосфатирования на основе преобразователей ржавчины с использованием в качестве ускорителей органических нитросоединений, позволяющих получать низкотемпературные покрытия с высокой коррозионной стойкостью.

4. Впервые разработаны оптимальные условия нанесения оксидно-циркониевых покрытий, используемых в качестве адсорбционных слоев под лакокрасочные покрытия. из растворов, содержащих гексафторциркониевую кислоту, солей вольфрама и молибдена на стальную основу.

Научно-практическая значимость работы

Результаты диссертации расширили известные знания в областях антикоррозионных фосфатных и оксидно-циркониевых покрытий. Разработка нового электрохимического способа условий формирования антикоррозионных покрытий является вкладом в фундаментальную и прикладную электрохимию. Преимуществами предлагаемой разработки формирования фосфатных покрытий являются: невысокая энергоемкость, поскольку нанесение покрытий осуществляется при температуре 25-40°C; высокая технологичность, поскольку не требуется строго контроля параметров раствора и самого процесса фосфатирования; отсутствие выделения водорода, что способствует хорошей адгезии фосфатов с поверхностью металла; отсутствие шлама и отрицательного влияния на окружающую среду; сокращение стоимости и времени формирования фосфатного покрытия. Исследования по формированию наноразмерных керамических покрытий позволят заменить энергоемкие и экологически опасные процессы хромирования и фосфатирования, широко используемые на нефтеперерабатывающих предприятиях.

Достоверность результатов работы

Высокий научный уровень выполненного исследования и достоверность результатов подтверждается научными публикациями как в Казахстане, так и в журналах дальнего зарубежья, а также апробацией результатов на международных конференциях и симпозиумах.

Личный вклад автора

Получение антикоррозионных покрытий в объекте исследования, поиск в литературных источниках научно-исследовательских работ о покрытиях с высокой коррозионной стойкостью и анализ исследований, написание теоретической и экспериментальной частей диссертационной работы, выполнение экспериментальной части работы, обобщение и интерпретация

полученных экспериментальных данных и выводов были выполнены автором самостоятельно.

Публикации

По материалам, изложенным в диссертации, всего опубликовано 12 научных работ: 5 статьи в журналах, индексируемых в Web of Knowledge (Thomson Reuters, США) и Scopus (Elsevier, Нидерланды); 1 статья в журналах, рекомендованных Министерством науки и высшего образования Республики Казахстан; 5 публикации в сборниках международных научных конференций. По результатам работы в соавторстве также получено 1 положительное решение по заявке (Патент на полезную модель).

Апробация диссертации

Основные результаты диссертации были представлены и обсуждены на семинарах факультета химии и химических технологий КазНУ им. Аль-Фараби и на следующих международных конференциях:

- Международная конференция посвящённая 100-летию РХТУ им. Д.И. Менделеева, «Обработка поверхности и защита от коррозии», 23 сентября 2021, Москва, Россия;
- XI Международный Беремжановский съезд по химии и химической технологии, 19-20 ноября 2021, Алматы.
- VI Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов», 15-16 июня 2020, Алматы;

Объем и структура диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, общих выводов и списка использованных источников. Диссертация изложена на 118 страницах, содержит 12 таблиц, 75 рисунка. Список использованной литературы содержит 119 источников.