

УДК 620.197.3

## СИНТЕЗ И ИНГИБИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ, СМЕСИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОВ И ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРААМИНА

© 2016 г. В. И. Левашова, И. В. Янгирова

*Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, Стерлитамак*

*E-mail: joanna89@mail.ru*

Поступила в редакцию 30.03.2015 г.

Проведены исследования, посвященные изучению антикоррозионных свойств гексаметилентетраамина, борной кислоты и смеси индивидуальных полиэтиленполиаминов; а также зависимости скорости коррозии стали в ингибированной соляной кислоте от мольного соотношения компонентов, температуры реакции и продолжительности синтеза. Установлены оптимальные мольные соотношения борной кислоты, полиэтиленполиаминов и гексаметилентетраамина, продолжительность синтеза и температура. Показана возможность использования борной кислоты в качестве одного из компонентов активной основы ингибитора коррозии. Использование борной кислоты обусловлено синергизмом действия исследуемых компонентов активной основы, а также дешевизной и безопасностью сырья.

**Ключевые слова:** ингибитор коррозии, полиэтиленполиамины, борная кислота, степень защиты.

**DOI:** 10.7868/S002824211505010X

Основными потребителями соляной кислоты на сегодняшний день являются химическая, медицинская, пищевая промышленность, цветная и черная металлургия. Именно широким спектром потребителей соляной кислоты, а также ее высокими коррозионными свойствами и обусловлена необходимость в поиске ингибиторов коррозии. Несмотря на обширную номенклатуру существующих ингибиторов коррозии, необходимо проводить ряд исследований, направленных на поиск новых реагентов, позволяющих снизить себестоимость, а также удовлетворяющим таким требованиям, как доступность и безопасность применения.

Целью данной работы является подбор компонентов ингибитора коррозии, удовлетворяющих требованиям доступности и низкой себестоимости; изучение защитных свойств композиции на основе борной кислоты, полиэтиленполиаминов (ПЭПА) и гексаметилентетраамина при различных температурах, мольных соотношениях и продолжительностях синтеза. Задачей данного исследования является разработка оптимальной рецептуры ингибитора коррозии для соляной кислоты и выбор оптимальных технологических параметров. Практическая ценность данного исследования заключается в снижении себестоимости ингибитора коррозии за счет снижения затрат на покупку и транспортировку сырья; улучшении безопасности производства и условий труда.

Помимо химической и нефтехимической промышленности потребителями соляной кислоты является и нефтедобывающая отрасль. Ингибированная соляная кислота применяется в нефтедобывающей промышленности для кислотной обработки скважин с целью улучшения сообщаемости скважин с пластом (для расширения и очистки пор и трещин, снятия фильтрационного сопротивления коллектора, сложенного карбонатными породами-доломитами и известняками или загрязненного карбонатными отложениями); для химической очистки котлов и аппаратов от неорганических отложений; для травления черных и цветных металлов и изделий из них. Для снижения коррозионного воздействия на металл к кислоте добавляются ингибиторы. В качестве ингибиторов применяют различные вещества, в основном поверхностно-активные: уникол, катапин, формалин и др. Так, коэффициент торможения коррозии в растворе 10%-ной соляной кислоты после добавки уникола снижается при дозировке 0.05% он равен 15, при дозировке 0.25% – 42 [1, с. 97]. Серьезной задачей является создание ингибиторов коррозии с более высоким коэффициентом торможения.

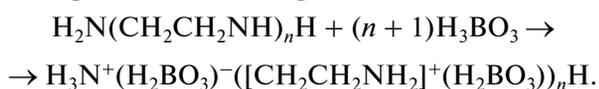
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными реагентами для проведения синтеза являлись гексаметилентетраамин технический (ГОСТ 1381-73), борная кислота (ГОСТ 18704-78)

и смесь индивидуальных полиэтиленполиаминов следующего состава: этилендиамин – 28.0 мас. %, диэтилентриамин – 6.6 мас. %, триэтилентетраамин – 49.9 мас. %, тетраэтиленпентаамин – 7.6 мас. %, примеси – 7.9 мас. %. Синтез проводили в трехгорлой колбе, оснащенной холодильником, термометром, контактным термометром. Обогрев смеси осуществлялся с помощью водяной или масляной (в случае проведения синтеза при температуре 100°C) бани. Температура в бане задавалась с помощью контактного термометра. Перемешивание осуществлялось с помощью перемешивающего устройства. После окончания синтеза активную основу выдерживали в течение 0.5 ч при температуре 40°C, далее растворяли в растворителе в течение часа.

Синтез ингибитора коррозии на основе смеси полиэтиленполиаминов, борной кислоты и гексаметилентетраамина осуществляли в 2 стадии:

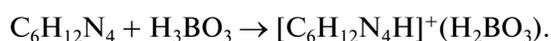
1. Синтез четвертичной аммонийной соли на основе смеси полиэтиленполиаминов и борной кислоты при температурах 60–110°C и непрерывном перемешивании по реакции



Для установления наиболее оптимального соотношения компонентов, оптимальной температуры реакции и продолжительности синтеза реакцию проводили при мольных соотношениях полиэтиленполиамин : борная кислота от 1 : 0.5 до 1 : 4, температурах от 60 до 100°C, продолжительность синтеза составила от 3 до 6 ч.

Смешение полученного четвертичного аммонийного соединения и водного раствора гексаметилентетраамина, приготовленного при перемешивании при комнатной температуре при мольном соотношении гексаметилентетраамин : вода 0.1 : 1.

2. Синтез ингибитора коррозии на основе борной кислоты и гексаметилентетраамина проводили в водной среде при непрерывном перемешивании и температуре 80°C по реакции:



Для определения минимально необходимого количества воды для проведения реакции и гомогенизации реакционной массы воду добавляли по 10 мл до полного растворения реакционной массы в водной среде.

Оценку ингибирующей эффективности полученных соединений и их смесей проводили гравиметрическим методом по методике [3, с. 85–88]. Данная методика заключается в оценке защитной способности ингибитора по изменению скорости коррозии. Скорость коррозии определяли по потере массы металлических образцов за время их пребывания в ингибированной и неингибированной испытываемых средах.

Испытуемыми средами служили ингибированная и неингибированная 23%-ная соляная кислота. В ходе эксперимента были проведены испытания на 3-х металлических образцах. Время испытания металлических образцов в ингибированной и неингибированной средах было одинаковым и составило 24 ч. Для проведения испытаний в ходе эксперимента обеспечивалось стабильное поддержание и контроль параметров испытания: постоянство объема, состава и температуры испытываемой среды.

Перед испытанием поверхность образца шлифовали наждачной бумагой и обезжиривали ацетоном. Степень обезжиривания контролировали по полному смачиванию водой поверхности образца. Перед испытанием металлический образец промывали, высушивали, выдерживали в эксикаторе с влагопоглотителем в течение 1 ч и взвешивали на аналитических весах с погрешностью не более 0.0001 г.

Подготовленные образцы помещали в аппарат с испытываемой средой. Время испытаний отсчитывали с момента помещения образцов в среду.

При проведении сравнительных испытаний ингибиторов время испытания составило 24 ч. Концентрация ингибитора составила 0.6 мас. %. После испытаний определяли потерю массы металлических образцов.

Для определения потери массы образцов их поверхность очищали, образцы промывали водопроводной и дистиллированной водой, высушивали фильтровальной бумагой, обезжиривали ацетоном, упаковывали в фильтровальную бумагу, выдерживали в эксикаторе с влагопоглотителем в течение 1 ч и взвешивали на аналитических весах.

Скорость коррозии  $V_k$  определяли по формуле [2, с. 7]:

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

где  $m_1$  – масса образца до испытания, г;  $m_2$  – масса образца после, испытания, г;  $S$  – площадь поверхности образца, м<sup>2</sup>;  $\tau$  – время испытания, ч.

В качестве критериев, характеризующих эффективность ингибитора, выбраны скорость коррозии в ингибированной среде и степень защиты.

Степень защиты  $Z$ , выраженную в процентах, вычисляли по формуле [2, с. 5]:

$$Z = \frac{V_{ko} - V_{ki}}{V_{ko}} \times 100\%,$$

где  $V_{ko}$  – скорость коррозии образцов в неингибированной среде, г м<sup>-2</sup> ч<sup>-1</sup>;  $V_{ki}$  – скорость коррозии образцов в ингибированной среде, г м<sup>-2</sup> ч<sup>-1</sup>.

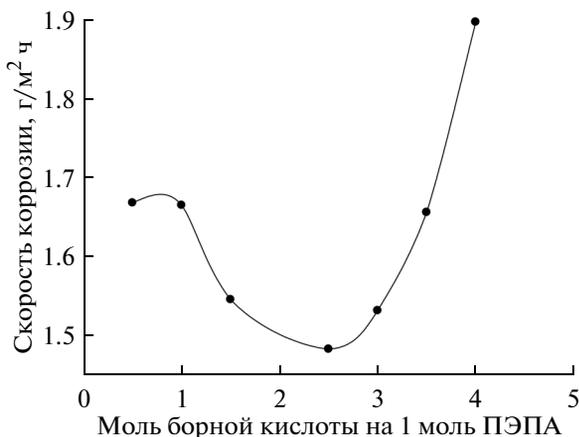


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии от мольного соотношения компонентов.

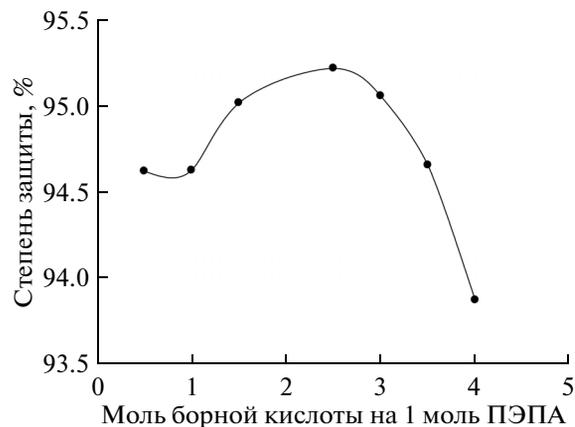


Рис. 2. Зависимость степени защиты от мольного соотношения компонентов.

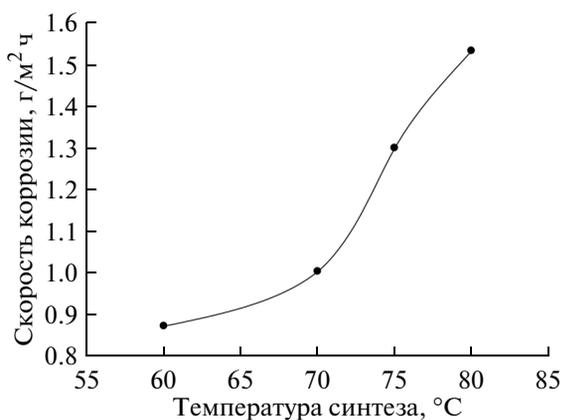


Рис. 3. Зависимость скорости коррозии от температуры синтеза.

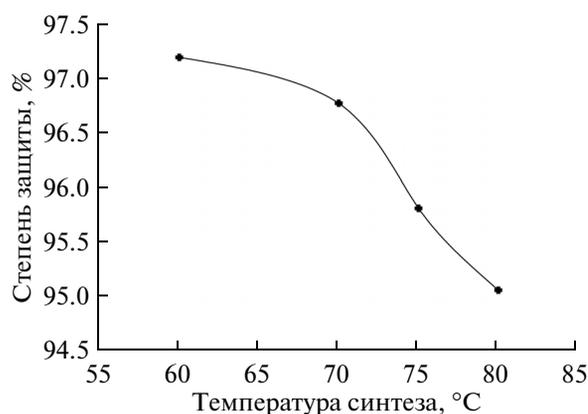


Рис. 4. Зависимость степени защиты от температуры синтеза.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведены исследования ингибирующих свойств композиций на основе гексаметилентетраамина и продукта взаимодействия борной кислоты и смеси индивидуальных полиэтиленполиаминов в водной среде.

Синтезы проводили при температуре 80°C и мольном соотношении компонентов смеси полиэтиленполиаминов : борная кислота : гексаметилентетраамин 1 : 0.5 : 0.11 : 4 : 0.1. Проведены исследования зависимости степени защиты препаративных форм на основе борной кислоты, полиэтиленполиаминов, гексаметилентетраамина от мольного соотношения (температура 80°C, продолжительность реакции 4 ч) (рис. 1, 2). Из результатов исследований можно сделать вывод о том, что оптимальным мольным соотношением является соотношение полиэтиленполиамины : борная кислота 1 : (2.53), то есть наибольший ингибирующий эффект проявляет соль на основе ПЭПА и борной кислоты. Если же один из компонентов берется в

избытке и не превращается в соль амина, то степень защиты снижается, поскольку исходные компоненты ингибирующую способность проявляют в малой степени.

Также проведены исследования зависимости степени защиты от температуры синтеза препаративных форм на основе борной кислоты, полиэтиленполиаминов, гексаметилентетраамина, взятых в установленном ранее оптимальном соотношении (мольное соотношение полиэтиленполиамины : борная кислота 1 : 2.5–3; продолжительность реакции 4 ч) (рис. 3, 4). Показано, что оптимальной температурой синтеза является 80°C. При температуре 60/75°C препаративная форма нестабильна и малорастворима. Ингибирующая способность композиций на основе индивидуальных полиэтиленполиаминов выше, чем ингибирующая способность их смеси, однако их дороговизна не позволяет рассматривать их как альтернативу замены смеси ПЭПА [5].

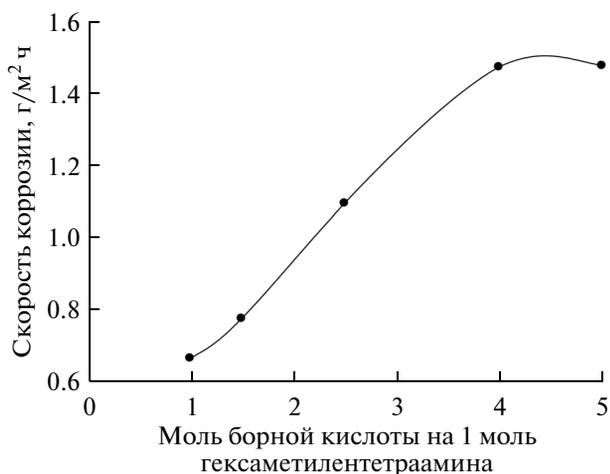


Рис. 5. Зависимость скорости коррозии от мольного соотношения компонентов.

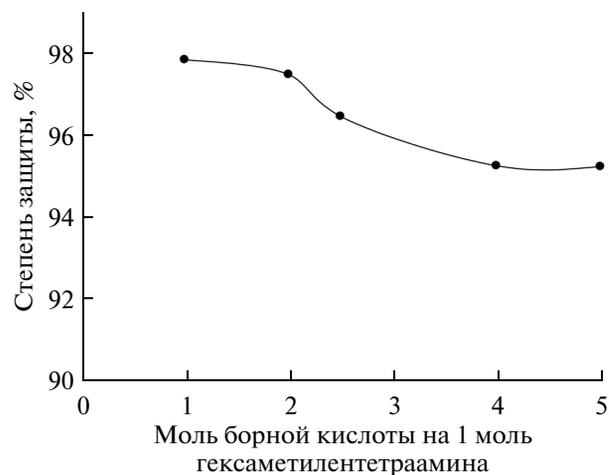


Рис. 6. Зависимость степени защиты от мольного соотношения компонентов.

Нами исследована зависимость эффекта ингибитора коррозии на основе композиции борной кислоты и гексаметилентетрамина ( $80^{\circ}\text{C}$ , продолжительность синтеза 4 ч) (рис. 5, 6). Из проведенных исследований можно сделать вывод о том, что оптимальным мольным соотношением борная кислота : гексаметилентетрамин является 1 : 1, объясняемое тем, что непрореагировавшая борная кислота в коррозионной среде препятствует проявлению защитных свойств бората гексаметилентетрамина.

Проведены исследования по выявлению способности ингибитора коррозии на основе борной кислоты и гексаметилентетрамина, взятых в оптимальном соотношении, от продолжительности синтеза ( $80^{\circ}\text{C}$ , мольное соотношение компонентов гексаметилентетрамин : борная кислота – 1 : 1) Показано, что оптимальная продолжительность синтеза составила 6–7 ч. Это объясняется более полной завершенностью химической реакции, и как следствие, более высоким содержанием амина-боратной соли.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных исследований синтезированы ингибиторы коррозии на основе борной кислоты и гексаметилентетрамина; борной кислоты, гексаметилентетрамина и смеси этилендиамина, диэтилентриамин, триэтилтетрамина, тетраэтиленпентамина. При реакции полиэтиленполиаминов и гексаметилентетрамина с борной кислотой образуются четвертичные функциональнозамещенные аммониевые соединения с полярными бор-, кислородсодержащими группами, фрагментирующими гидрофобность углеводородных радикалов. На защищаемом металле в результате адсорбции ингибитора образуются экранирующие пленки с особой структурой, слабопроница-

емые для ионов агрессивной среды. Защитная пленка представляет собой продукт химического взаимодействия атомов металла, ингибитора и ионов коррозионной среды [6, с. 30]. Введение дополнительных функциональных групп в амины позволяет повысить антикоррозионную активность исходных аминов благодаря увеличению полярности молекул и увеличению адсорбции ингибитора с поверхностью металла. Исследована зависимость скорости коррозии от мольного соотношения компонентов, температуры синтеза, продолжительности реакции. Показано, что антикоррозионная активность смеси боратов полиэтиленполиаминов возрастает с увеличением концентрации борной кислоты вплоть до мольного соотношения полиэтиленполиамин:борная кислота 1 : (2.53), а затем при увеличении концентрации борной кислоты антикоррозионная активность соединения снова убывает. Антикоррозионная активность бората гексаметилентетрамина снижается с повышением концентрации борной кислоты, взятой для проведения синтеза. Также обнаружено, что при увеличении температуры синтеза снижается антикоррозионная активность соединения, при температурах ниже  $80^{\circ}\text{C}$  соединения нестабильны и плохо растворяются в растворителях. Установлено, что бораты полиэтиленполиаминов и борат гексаметилентетрамина обладают степенью защиты  $>93\%$ , что позволяет их использовать в качестве активной основы для синтеза ингибитора коррозии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев И.Н. Введение в коррозиологию. Казань: Издательство Казанского государственного технологического университета, 2004. 140 с.

2. *Левинский М.И., Мазанко А.Ф., Новиков И.Н.* Хлористый водород и соляная кислота. М.: Химия, 1985. 160 с.
3. *Кайдриков Р.А., Виноградова С.С., Назмиева Л.Р., Егорова И.О.* Стандартизованные методы коррозионных испытаний. Казань: Издательство Казанского государственного технологического университета, 2011. 150 с.
4. *Гринева С.И., Коробко В.Н.* Защита металлов от коррозии с помощью ингибиторов. СПб.: Издательство Санкт-Петербургского государственного технического института (Технического университета), 2004. 11 с.
5. *Левашова В.И., Янгирова И.В.* // Приволжский научный вестник. 2013. № 8 (24). Т. 1. С. 5.
6. *Камзина Ю.Н.* Водорастворимый ингибитор коррозии для защиты нефтепромыслового оборудования на основе пиридина и его производных. Дис. ... канд. техн. наук : 02.00.13 Казань, 2005. 144 с.