

монтаж трубного пучка, а также имеется возможность не заглушать дефектные трубы, а сразу их менять. Поверхность теплообмена будет оставаться прежней, а значит аппарат будет работать эффективней, чем при заглу-

шенных дефектных трубах.

Прочностной расчет показал необходимую прочность резьбового соединения данной конструкции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ Р 55601-2013. Аппараты теплообменные и аппараты воздушного охлаждения. Крепление труб в трубных решетках. Общие технические требования.

2. Сидягин А.А. Расчет и проектирование аппаратов воздушного охлаждения: учеб.

пособие / А.А. Сидягин, В.М. Косырев. Н.Новгород: НГТУ, 2009. 150 с.

3. Марочник металлов. URL: http://metallicheskiyportal.ru/marki_metallov/stk/20 (дата обращения: 16.11.2020).

УДК 620.197.3

Ковалюк Елена Николаевна,
к.х.н., доцент кафедры «Технология электрохимических производств»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет», e-mail:
ken.agta@mail.ru

Васютина Анастасия Александровна,
магистрант кафедры «Технология электрохимических производств»
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: nastyu.vasyutina.97@mail.ru

Матофонов Владимир Витальевич,
магистрант кафедры «Технология электрохимических производств»
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет», e-mail:
matofonov.vova@mail.ru

ИЗУЧЕНИЕ ОКСАЗОЛИДИН-2-ОНОВ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ

Kovalyuk E.N., Vasyutina A.A., Matofonov V.V.

STUDY OF OXAZOLIDIN-2-ONES AS INHIBITORS ACID CORROSION OF STEEL

Аннотация. В статье приводятся результаты исследования отдельных представителей оксазолидин-2-онов в качестве ингибиторов кислотной коррозии стали. Методом полного двухфакторного эксперимента оценено влияние температуры и концентрации ингибиторов на степень защиты. Приведены результаты электрохимических испытаний стали. Оксазолидин-2-оны можно отнести к группе перспективных ингибиторов кислотной коррозии стали и продолжить исследования.

Ключевые слова: ингибиторы коррозии, оксазолидин-2-оны, степень защиты, двухфакторный эксперимент, электрохимические испытания.

Abstract. The article presents the results of a study of individual representatives of oxazolidin-2-ones as inhibitors of acid corrosion of steel. The influence of temperature and inhibitor concentration on the degree of protection was evaluated by a complete two-factor experiment. The results of electrochemical tests of steel are presented. Oxazolidin-2-ones can be attributed to a group of promising inhibitors of acid corrosion of steel and continue research.

Keywords: corrosion inhibitors, oxazolidin-2-ones, degree of protection, two-factor experiment, electrochemical tests.

Ингибиторы кислотной коррозии находят широкое применение в различных отраслях промышленности: при травлении металлов в машиностроении и металлургии,

очистке теплообменной аппаратуры при удалении накипи и отложений, в нефтедобывающей и газовой промышленности при кислотной обработке пластов с целью увеличе-

ния отдачи нефти и газа; в технологических процессах химии и нефтехимии.

К ингибиторам коррозии предъявляют ряд требований: высокая эффективность, которая оценивается степенью защиты (в %), технологичность в условиях конкретного производства, небольшая экологическая опасность, доступность по цене и удобство в применении.

Защитное действие ингибиторов коррозии обусловлено изменением состояния поверхности металла вследствие адсорбции, или образования с ионами металлов малорастворимых соединений. Замедление коррозии происходит из-за уменьшения площади активной поверхности металла и изменения энергии активации электродных реакций, лимитирующих сложный коррозионный процесс.

Самыми эффективными ингибиторами кислотной коррозии считаются соединения, в состав молекулы которых входят атомы кислорода, серы, азота [1].

Полезное действие ингибитора во многом зависит от условий, в которых он применяется. При увеличении концентрации ингибитора защитное действие его, чаще всего, возрастает. Однако известны многочисленные случаи [2], когда понижение концентрации ингибитора ниже определенного уровня или повышение ее выше определенного предела, приводило к увеличению коррозии, то есть ингибитор становился стимулятором коррозии.

Обычно оптимальные концентрации ингибитора подбираются экспериментально. Эффективная концентрация зависит от природы ингибитора и агрессивной среды, наличия в ней окислителей (ионов Fe^{3+} , O_2 и др.), природы металла (марки стали). К настоящему времени установлено, что для большинства ингибиторов с увеличением температуры агрессивной среды наблюдается вначале возрастание степени защиты, а затем, по достижении определенной температуры, снижение её [3].

Защитные свойства большинства ингибиторов зависят от химического строения молекул. Опытные данные можно условно разделить на две группы: влияние химической структуры молекул на их защитные свойства и влияние электронной структуры молекул на их защитные свойства. Первая группа зависимостей связывает защитные свойства органических ингибиторов с такими

структурными характеристиками молекул, как длина и разветвленность радикала, его объем, площадь поверхности металла, перекрываемая молекулой ингибитора при его адсорбции, местоположение и количество кратных связей в молекуле ингибитора. Вторая группа зависимостей связывает защитные свойства ингибиторов с электронной плотностью на адсорбционном центре молекулы, на которую существенное влияние оказывают природа и положение различных заместителей [4].

В энергетическом отношении в молекуле соединения, обладающего свойствами ингибитора коррозии, можно выделить три части. Одна из функциональных групп за счет, как правило, хемосорбции, обеспечивает взаимодействие молекулы соединения с поверхностным кластером металла, конечная группировка определяет характеристики модифицированной, за счет адсорбции молекул ингибитора, поверхности металла, а средняя часть молекулы на основе ван-дер-ваальсовых сил должна обеспечивать упорядоченную структуру защитного слоя ингибитора [2].

В качестве ингибиторов кислотной коррозии стали нами изучены отдельные представители N-замещенных 5-{[2-(винилокси)-этокси]метил}-1,3-оксазолидин-2-онов, синтезированные к.х.н., научным сотрудником Иркутского института химии имени А. Е. Фаворского СО РАН Лобановой Н.А.

Индивидуальность и строение новых органических соединений, изученных в качестве ингибиторов, подтверждено результатами ЯМР- и ИК-спектров.

Оксазолидин-2-оны отличаются высокой реакционной способностью и рядом ценных свойств. К настоящему времени на основе оксазолидин-2-онов получены новые синтетические антибактериальные препараты, антибиотики, а также препараты для лечения и профилактики расстройств сердечной деятельности, антидепрессанты [5].

Для оценки защитного действия оксазолидин-2-онов, их исследовали гравиметрическим методом на образцах стали Ст.3 в 20 %-ом растворе соляной кислоты, при концентрациях ингибиторов 0,01 и 0,02 моль/л, температурах 25 °С и 55 °С. Массовый показатель коррозии (K , г/(м²·ч)) рассчитывали через изменение массы образца в ходе опыта ($m-m_0$), площадь поверхности

образца (S) и продолжительность опыта (τ):

$$K = \frac{m - m_0}{S \cdot \tau}$$

Массовый показатель коррозии получен, как среднее арифметическое показателей трех параллельных опытов. Ошибка эксперимента составила не более 5 %. Степень защиты (Z, %) определяли, используя значения массовых показателей коррозии в неингибированном (K) и ингибированном (K_{инг}) растворах соляной кислоты:

$$Z = \frac{100 \cdot (K - K_{инг})}{K}$$

Результаты экспериментов представлены в таблице 1.

Можно отметить, что все изученные соединения ингибируют коррозию стали Ст.3 в 20 %-ом растворе соляной кислоты. Соединения, имеющие заместители при атоме азо-

та (Ок-6 и Ок-11), эффективнее незамещенного в N-положении оксазолидин-2-онового кольца ингибитора Ок-1. Ранее было установлено [6], что некоторые заместители при атоме азота также снижают эффективность ингибирования.

Для оценки влияния температуры и концентрации ингибитора на степень защиты, провели полный двухфакторный эксперимент [7]. Ниже представлены основные характеристики плана эксперимента (таблица 2), матрица планирования (таблица 3), расчет коэффициентов и проверка адекватности уравнения регрессии для ингибитора Ок-1. Для ингибиторов Ок-6 и Ок-11 расчеты были выполнены аналогично. Уравнения регрессии, характеризующие коррозионный процесс с их участием, приведены в таблице 4.

Таблица 1 – Взаимосвязь степени защиты и химического строения ингибиторов

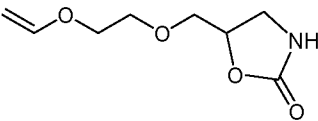
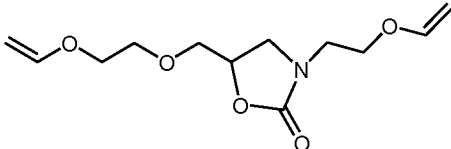
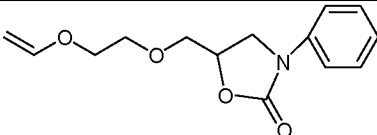
Шифр ингибитора	Формула соединения	Степень защиты, %
Ок-1		55,73
Ок-6		78,74
Ок-11		80,24

Таблица 2 – Основные характеристики плана эксперимента для ингибитора Ок-1

Характеристика	Температура, °С	Концентрация ингибитора, моль/л
Основной уровень	40	0,015
Интервал варьирования	15	0,005
Верхний уровень	55	0,020
Нижний уровень	25	0,010

Таблица 3 – Матрица планирования для ингибитора Ок-1

№ опыта	X ₁	X ₂	X ₁ , °C	X ₂ , моль/л	Степень защиты Z, % (функция отклика)
1	-1	-1	25	0,010	70,01
2	+1	-1	55	0,010	62,60
3	-1	+1	25	0,020	77,40
4	+1	+1	55	0,020	73,57

Расчет коэффициентов уравнения регрессии:

$$b_0 = \frac{1}{4}(70,01 + 62,60 + 77,40 + 73,57) = 70,895$$

$$b_1 = \frac{1}{4}(-70,01 + 62,60 - 77,40 + 73,57) = -2,81$$

$$b_2 = \frac{1}{4}(-70,01 - 62,60 + 77,40 + 73,57) = 4,59$$

Ошибка в определении коэффициентов регрессии:

$$S_b = \sqrt{\frac{S_y^2}{N}} = \sqrt{\frac{0,1835}{4}} = 0,214$$

При $f = 8$, $P = 0,95$ и $t = 2,31$ (критерий Стьюдента) [4], тогда

$$S_b \cdot t = 0,214 \cdot 2,31 = 0,49434$$

Все коэффициенты уравнения регрессии значимы, так как модули их величин больше произведения $S_b \cdot t$.

$$y = 70,895 - 2,81 \cdot X_1 + 4,59 \cdot X_2$$

Расчётные значения функции отклика:

$$y_1^p = 70,895 - 2,81 \cdot (-1) + 4,59 \cdot (-1) = 69,115$$

$$y_2^p = 70,895 - 2,81 \cdot (+1) + 4,59 \cdot (-1) = 63,495$$

$$y_3^p = 70,895 - 2,81 \cdot (-1) + 4,59 \cdot (+1) = 78,295$$

$$y_4^p = 70,895 - 2,81 \cdot (+1) + 4,59 \cdot (+1) = 72,675$$

Оценка дисперсии адекватности:

$$S_{a\delta}^2 = \frac{1}{4-3} ((70,01 - 69,115)^2 + (62,60 - 63,495)^2 + (77,40 - 78,295)^2 + (73,57 - 72,675)^2) = 3,2041$$

$$f_{a\delta} = N - b$$

$$f_{a\delta} = 4 - 3 = 1$$

Критерий Фишера:

$$F_p = \frac{\max(S_{a\delta}^2, S_y^2)}{\min(S_{a\delta}^2, S_y^2)}$$

$$F_p = \frac{0,1835}{3,2041} = 0,057$$

Табличный критерий Фишера [4]:

$$F_{табл} = 238,88$$

Так как $F_p < F_{табл}$ уравнение регрессии адекватно.

Анализ уравнений регрессии, приведенных в таблице 4, показывает, что с увеличением температуры солянокислого раствора степень защиты снижается, при повышении концентрации ингибитора степень защиты возрастает.

Таблица 4 – Уравнения регрессии

Шифр ингибитора	Уравнения регрессии
Ок-1	$y = 70,895 - 2,81 \cdot X_1 + 4,59 \cdot X_2$
Ок-6	$y = 76,620 - 4,625 \cdot X_1 + 8,43 \cdot X_2$
Ок-11	$y = 88,130 - 2,38 \cdot X_1 + 5,40 \cdot X_2$

Для описания процесса коррозии металлов в неокислительных кислотах используется уравнение Аррениуса, когда аналогом скорости химической реакции является отрицательный массовый показатель коррозии [8]. По результатам гравиметрических исследований построением зависимости $K_m = f(1/T)$ графическим методом была определена эффективная энергия активации для процесса коррозии стали в контрольном и ингибированных растворах. Значения приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Эффективная энергия активации коррозионного процесса

Шифр ингибитора	Эффективная энергия активации, кДж/моль
–	47,22
Ок-1	47,98
Ок-6	65,73
Ок-11	57,60

Величина эффективной энергии активации позволяет приближенно судить о лимитирующей стадии процесса. Известно [8], что при электрохимической поляризации эффективная энергия активации находится в

пределах 37,6–87,9 кДж/(г-ион). В условиях коррозии затруднения электрохимического процесса вероятнее всего обусловлены перенапряжением выделения водорода.

Установлено, что при введении добавки Ок-1 эффективная энергия активации практически не изменяется по сравнению с неингибированным раствором. При использовании добавок Ок-6 и Ок-11 эффективная энергия активации значительно выше (соответствует более высокой степени защиты), что свидетельствует о выраженных затруднениях при протекании коррозионного процесса.

Рассматриваемые в статье оксазолидин-2-оны были изучены электрохимическим методом с помощью потенциостата ИРС-Рго. Использована трехэлектродная ячейка с разделением анодного и катодного пространств. Исследуемый электрод – стальная пластина, с площадью рабочей поверхности 1 см², вспомогательный электрод – стальная пластина, электрод сравнения – хлоридсеребряный. Последовательно задавали программу катодной, затем анодной поляризации 300 мВ от установившегося стационарного потенциала. Скорость развертки 10 мВ/с, линейная.

Каждый опыт (в неингибированном растворе и в растворах с ингибиторами) повторяли 3–5 раз для выполнения математической обработки результатов. Построены поляризационные кривые (ПК) в координатах «Поляризация–логарифм плотности тока» для неингибированного раствора кислоты и раствора с ингибиторами Ок-1, Ок-6, Ок-11 (рисунок 1). Степень защиты ($Z_{эл.хим}$, %) определяли через плотность тока коррозии:

$$Z_{эл.хим} = \frac{100 \cdot (i - i_{инг})}{i}$$

где i – плотность тока коррозии в неингибированном растворе, А/см²; $i_{инг}$ – плотность тока коррозии в ингибированном растворе, А/см².

Аналогично была рассчитана степень защиты анодного (Z_a , %) и катодного (Z_k , %) процессов, через значения анодной и катодной плотности тока, полученной по графику при смещении потенциала от коррозионного на 20 мВ в анодную и катодную сторону (таблица 6).

Методика определения плотности тока

коррозии, Z_a , Z_k графическим методом приведена в работах [9, 10].

В солянокислом растворе с ингибиторами Ок-1, Ок-6, Ок-11 коррозионный потенциал стали ($E_{кор}$) смещается в положительную сторону по сравнению с контрольным (неингибированным) раствором.

В присутствии добавки Ок-6 изменяется преимущественно характер катодных участков ПК стали Ст.3, добавка Ок-1 влияет на анодный и катодный процессы примерно одинаково, что подтверждается близкими значениями степени защиты для анодного и катодного процессов (таблица 6).

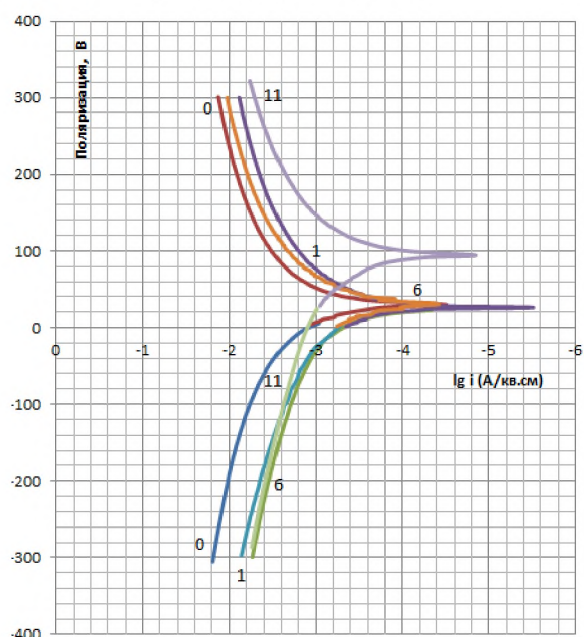


Рисунок 1 – Поляризационные кривые стальных образцов: в неингибированном растворе (0), в растворах с ингибиторами (1, 6, 11)

В присутствии добавки Ок-11 ток коррозии ($i_{кор}$) имеет минимальное значение, степень защиты самая высокая среди изученных органических соединений. Защитное действие ингибитора Ок-11 обусловлено, в большей мере, влиянием на катодный процесс (степень защиты катодного процесса выше, чем анодного, на 20 %).

Адсорбируясь на стали, этот ингибитор создает тончайшие пленки на поверхности металла, изменяя строение двойного электрического слоя и повышая перенапряжение реакции восстановления ионов водорода.

Таблица 6 – Результаты электрохимических испытаний стали

Состав раствора	$E_{кор}$, мВ	$i_{кор}$, А/см ²	i_a , А/см ²	Z_a , %	i_k , А/см ²	Z_k , %
НСl	-113,28	0,00355	0,00079	-	0,00089	-
НСl+ Ок-1	-97,96	0,00158	0,00035	55,69	0,00039	56,18
НСl + Ок-6	-110,83	0,00186	0,00047	40,51	0,00039	56,18
НСl + Ок-11	-8,23	0,00126	0,00039	50,63	0,00025	71,91

Выводы:

Установлено, что оксазолидин-2-оны Ок-1, Ок-6, Ок-11 ингибируют коррозию стали в соляной кислоте. Замещенные при атоме азота соединения замедляют, в основном, катодный процесс, увеличивая эффективную энергию активации и повышая перенапряжение выделения водорода.

Выяснено, что степень защиты оксазолидин-2-онов снижается с ростом температуры и возрастает при увеличении концентрации ингибиторов.

Величина степени защиты изученных ингибиторов зависит от их химического строения и является сложной функцией многих переменных. Чем выше электронная плотность на атоме азота, тем больше способность молекул оксазолидин-2-онов к протонированию в кислой среде и адсорбции ор-

ганических катионов на поверхности металла.

Электронная плотность на атоме азота зависит от эффективной электроотрицательности заместителей, от индуктивного, мезомерного эффектов заместителей, а также их совместного действия. Определенный вклад вносит стерический эффект, когда происходит экранирование реакционного центра расположенными рядом крупными заместителями, или заместителями, имеющими достаточно сложное строение и короткую цепь.

Оксазолидин-2-оны можно отнести к группе перспективных соединений при ингибировании кислотной коррозии стали и продолжить изучение механизма ингибирующего действия оксазолидин-2-онов с привлечением методов квантово-химических расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов / С. М. Решетников – Л.: Химия, 1986. – 142 с.
2. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии / И.Л. Розенфельд – М.: Химия, 1977. – 350 с.
3. Балезин, С.А. Отчего и как разрушаются металлы / С.А. Балезин – М.: Просвещение, 1976. – 159 с.
4. Григорьев В.П. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии / В.П. Григорьев, В.В. Экилик. – Ростов: Издательство Ростовского университета, 1978. – 183 с.
5. Беловежец, Л.А. N-замещенные 5-{[2-(винилокси)этокси]метил}-1,3-оксазолидин-2-оны – новые антибактериальные агенты / Л.А. Беловежец, Н.А. Лобанова, Е.Х. Садыков, В.К. Станкевич // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2016. – Т.6. – №3. – С. 21–25.
6. Васютина А. А. Ингибирование коррозии стали в соляной кислоте оксазолидин-2-онами / Сборник научных трудов молодых ученых и студентов. – Ангарск: АНГТУ. – 2018. – С. 3–5.
7. Саутин, С.Н. Планирование эксперимента в химии и химической технологии / С. Н. Саутин, З. И. Грива – М.: Химия. – 1975. – 48 с.
8. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н.П. Жук. – М.: Металлургия. – 1976. – 472 с.
9. Шаталов А.Л. Практикум по физической химии / А.Л. Шаталов, И.К. Маршаков – М.: Высшая школа. – 1975. – 114 с.
10. Ковалюк Е.Н. Методы защиты от коррозии. Монография / Е.Н. Ковалюк. – Ангарск: АНГТУ. – 2019. – 168 с.