

Тетяна КАЛИН¹, Павло ПОПОВИЧ², Наталія ГАЛУШКО¹

**ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОТИКОРОЗІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДЕЯКИХ
ПОХІДНИХ ДЕКАГІДРОАКРИДИНДІОНУ-1,8 В ІМІТАТАХ ГРУНТОВИХ ВОД
ТА 0,1М РОЗЧИНІ НСІ**

¹*Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу
вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76019, Україна.*

E-mail: lubomyrpoberezhny@gmail.com

²*Тернопільський національний технічний університет ім. І. Пулюя
вул. Руська, 56, м. Тернопіль, 46001, Україна.*

Tetiana KALYN¹, Pavlo POPOVYCH², Natalia GALUSHKO¹

**INVESTIGATION OF ANTI-CORROSION PROPERTIES OF CERTAIN
DECAHYDROACRIDINDION-1,8 DERIVATIVES IN IMITATES OF
GROUNDWATER AND 0.1 M HCl SOLUTION**

¹*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas
15, Karpatska St., Ivano-Frankivsk, 76019, Ukraine. E-mail: lubomyrpoberezhny@gmail.com*

²*Ternopil Ivan Puluj National Technical University
56, Ruska St., Ternopil, 46001, Ukraine.*

ABSTRACT

The use of inhibitors remains one of the most effective and economically sound methods of corrosion protection in various aggressive environments. Since universal inhibitors do not exist, effective inhibitors or compositions should be developed for each individual case. The inhibitory properties of N-phenyl-decahydroacridindiones-1,8 in groundwater imitats were investigated in this research. Inhibitory properties has been studied by the use of the electrochemical and gravimetric methods.

KEY WORDS: *organic corrosion inhibitors, decahydroacridinedione, protonation.*

ВСТУП

Одним із факторів, що спричиняє руйнування нафтогазового устаткування в процесі експлуатації, є корозійна активність середовища. Одним із ефективних способів захисту від корозії є використання інгібіторів корозії. Серед органічних сполук, які використовують в нафтовидобуванні і транспортуванні як інгібітори корозії, великого поширення набули сполуки, які містять атоми Нітрогену, Оксигену, Сульфуру. Серед нітрогеновмісних сполук найширше використовують первинні, вторинні, третинні аліфатичні і циклічні амонійні сполуки для захисту металів від корозії, переважно, в кислих середовищах [1-3]. Ефективність інгібуючого впливу органічних сполук визначається їх адсорбційною здатністю на поверхні металу.

Високий ступінь захисту від корозії сталей в кислому середовищі забезпечують похідні піридину [4], хіназоліну [5], акридину [6]. Досліджено інгібіторні властивості хінолінієвих солей у високомінералізованих середовищах в присутності карбонатної кислоти або сірководню [7, 8]. Великий внесок у вивчення інгібіторних властивостей похідних піридину та хіноліну внесли науковці ФМІ ім. Г.В. Карпенка О. Міндюк, Ю. Бабей, В. Жовнірчук, Н. Сопрунок [9-11] Для захисту магістральних нафтопроводів в електролітах, що містять сірководень, запропоновано використання похідних піридину і їх композицій з поліамінами [12].

Незважаючи на велику кількість інгібіторів корозії, продовжується пошук нових інгібіторів та створення композицій, які будуть ефективними для конкретних умов.

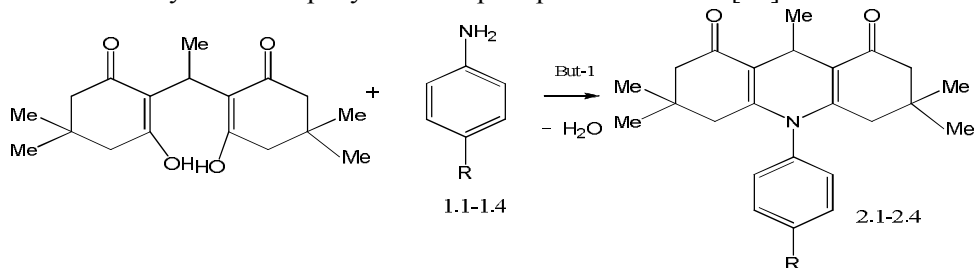
Метою роботи є синтез нітрогеновмісних сполук та дослідження їх інгібуючих властивостей у середовищі NS1 та 0,1M розчині хлоридної кислоти.

Для досягнення мети передбачалось вирішити наступні завдання:

1. Синтезувати 1.8-діоксодекагідроакридин з аніліну, димедону та етанолу і дослідити його ефективність як інгібітора.
2. Синтезувати 1.8-діоксодекагідроакридин з *n*-нітроаніліну, димедону та етанолу і дослідити його ефективність як інгібітора.
3. Синтезувати 1.8-діоксодекагідроакридин з *n*-хлороаніліну, димедону та етанолу і дослідити його ефективність як інгібітора.
4. Синтезувати 1.8-діоксодекагідроакридин з *n*-амінобензойної кислоти, димедону та етанолу і дослідити його ефективність як інгібітора.
5. Дослідити ефективність гексадецилтриметиламоній броміду як інгібітора корозії у середовищі NS1.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Інгібітори 2.1-2.4 одержали в результаті конденсації первинних ароматичних амінів та ацетальдимедону (отриманого взаємодією етанолу та димедону за методикою [13]) в мольному співвідношенні 1:1 в бутанолі в присутності перхлоратної кислоти [14] за схемою:



де R=H(1.1, 2.1), NO₂(1.2, 2.2), COOH(1.3, 2.3), Cl(1.4, 2.4).

Речовини синтезовано розробленою раніше [15] методикою.

Синтезовані сполуки – кристалічні речовини, нерозчинні у воді, розчинні у спиртах. Для подальших досліджень використовувались етанольні розчини інгібіторів.

Інгібітор 5 - гексадецилтриметиламоній бромід – кристалічна речовина білого кольору. Для подальших досліджень використовувався водний розчин інгібітору 5.

Дослідження проводились на імітаті ґрунтової води NS1 наступного складу: KCl – 0,149 g/l, NaHCO₃ – 0,504 g/l, CaCl₂ – 0,12 g/l, MgSO₄·7H₂O – 0,106 g/l [16].

Дослідження захисних властивостей інгібітора корозії проведені гравіметричним методом. В три циліндричних посудини наливали по 500 ml імітату ґрунтової води і поміщали пластини, виготовлені зі сталі 17ГС, розмірами 50x10x3mm. Стальні пластини знежирювали, висушували і зважували на аналітичній вазі з точністю 0,0001 g.

Час експозиції складав 168 h. Після дослідів знежирені і висушені пластини зважували на вазі з точністю 0,001 g. Швидкість корозії (*K*) визначали в g/m²·h за формулою:

$$K = \frac{m_1 - m_2}{S \times \tau}, \quad (1)$$

де *m*₁ – маса пластини до випробовування, g; *m*₂ – маса пластини після випробовування, g; *S* – площа пластини, m²; *τ* – час випробовування, h.

Результатом вимірювання є середнє арифметичне трьох паралельних значень однієї серії досліджень.

Ступінь захисту металу від корозії (*Z*) визначали за формулою:

$$Z = \frac{K - K_{\text{інг}}}{K} \times 100\%, \quad (2)$$

де *K* – швидкість корозії без інгібітора; *K*_{інг} – швидкість корозії з інгібітором.

Дослідження механізму дії інгібітору, оцінка його впливу на парціальні електрохімічні процеси на сталі у модельному середовищі, визначення швидкості корозії сталі за величиною корозійного струму виконані з використанням методу поляризаційних кривих. Експерименти проведені на потенціостаті MTech COR-410. Вимірювання вольтамперограм здійснювали в

межах потенціалу робочого електрода $-1,0...+1,0$ V. Дослідження проводили у триелектродній електрохімічній комірці з об'ємом робочого розчину 250 ml. Робочий електрод виготовлений із сталі 17ГС площею $0,06$ cm², електрод порівняння – хлоридсрібний, допоміжний – графітовий. Підготовлений для електрохімічних досліджень електрод поміщали в комірку з імітатором ґрунтової води NS1, витримували певний час до встановлення рівноважного потенціалу корозії. Інгібітор вводили, попередньо розчинивши його у етанолі (0,5 g на 10 ml спирту). Проводили два цикли вимірювань: перший – відразу після внесення інгібітора, другий – через 15 min.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

За результатами проведених досліджень при використанні інгібітору 2.1 концентрацією 0,2 g/l швидкість корозії становила $0,062$ g/m²·h., захисний ефект – 44,7%.

При збільшенні ступеня мінералізації розчину (NaCl – 17 g/l, NaHCO₃ – 0,8 g/l, CaCl₂ – 0,2 g/l, MgSO₄·7H₂O – g/l) сполука 2.1 не проявила захисних властивостей. За цих умов сполука 2.2 проявила слабкі протикорозійні властивості ($z = 26,8\%$).

Як видно з одержаних результатів, гальмівний ефект корозії виявився незначним. Ймовірно, в мінералізованому середовищі інгібування відбувається внаслідок адсорбції молекул на поверхні металу. На рис. 1 показана модель просторової структури синтезованого N-феніл-декагідроакридин-1,8-діону.

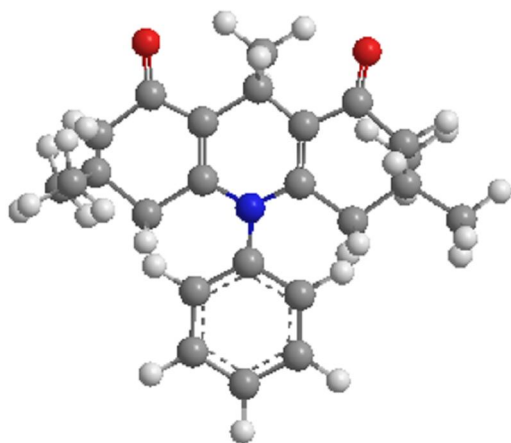


Рис. 1. Оптимізована структура 3,3,6,6,9-пентаметил-10-(N-феніл)-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-декагідроакридин-1,8-діону (сполуки 2.1).

Fig. 1. Optimized structure of 3,3,6,6,9-pentamethyl-10-(N-phenyl)-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-decahydroacridine-1,8-dione (compounds 2.1).

У літературі описано просторові структури сполук, що містять дигідропіридинний фрагмент [17, 18], причому центральне дигідропіридинове кільце має конформацію ванни, два бічних шестичленних кільця – конформацію напівкрісла.

Геометричну будову сполуки 2.1 досліджено методом AM1 з пакету NucleChem 7.01. При цьому встановлено (рис. 2), що довжини зв'язків у сполуках підтверджують дигідропіридинову структуру: подовження зв'язків N-C (1,405 Å) і C1-C2 (1,496 Å) та скорочення C2-C3 (1,366 Å), причому вплив N-фенільного замісника практично непомітний.

Дигідропіридинове кільце у сполуці 2.1 характеризується зменшеним валентним кутом (113°) в положенні 9 і дещо збільшеними іншими кутами (122°). Метильна група в 9-му положенні розміщується в іншій площині під кутом 110° до площини циклу. Площина N-арильного замісника

розташована майже перпендикулярно стосовно дигідропіридинового фрагменту - 88°.

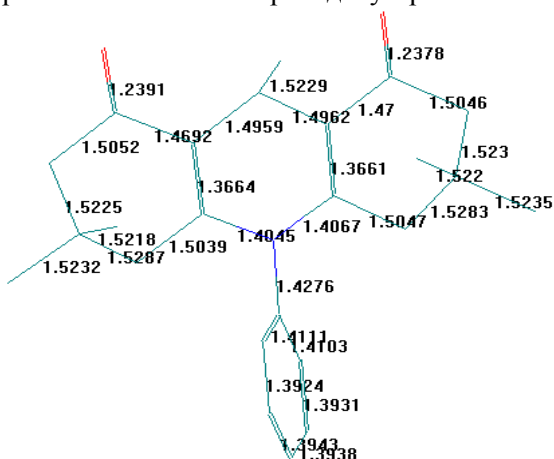


Рис. 2. Довжини зв'язків у сполуці 2.1, розраховані методом AM1.

Fig. 2. The bond lengths in compound 2.1, calculated by the AM1 method.

Дигідропіридинний фрагмент забезпечує взаємодію молекули інгібітора з поверхнею металу. Синтезована сполука містить дві карбонільні групи і має характерний ланцюг супряження, в якому неподілена електронна пара Нітрогену делокалізована вздовж всієї системи. Злиття такої системи π -зв'язків посилює адсорбцію сполуки на поверхні металу.

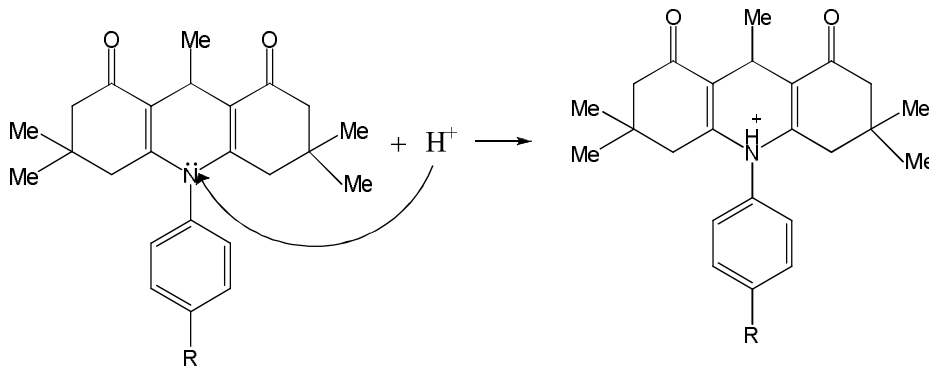
Для подальших досліджень вирішено провести випробування інгібіторних властивостей синтезованих сполук в кислому середовищі, так як відомо, що нітрогеномісні гетероцикли проявляють захисні властивості в даних умовах. Для порівняння їх властивостей паралельно використано інгібітор 5. Концентрацію сполук збільшено. Результати проведених досліджень наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Захисна ефективність інгібіторів корозії в 0,1М НСІ
 Table 1. Protective effectiveness of corrosion inhibitors in 0.1M HCl

Інгібітор	Концентрація інгібітора, g/l	Швидкість корозії, g/m ² ·h	Ступінь захисту металу від корозії, %
2.2	1	1,0820	34,0
2.3	1	0,6260	61,8
2.4	0,5	0,52810	17,2
5	1	0,1030	93,7

Як видно з одержаних результатів, ефективність інгібіторів в кислому середовищі зростає, але найвищий гальмівний ефект корозії спостерігався для інгібітора 5.

Проявлення інгібіторних властивостей в кислому середовищі пояснюється здатністю молекул до протонування атомів Нітрогену, що призводить до зв'язування йонів Гідрогену і, як наслідок, зниження агресивності середовища і гальмування швидкості корозії.



За результатами електрохімічних досліджень побудовано потенціодинамічні криві (рис. 4).

Проведено дослідження без інгібітора, з додаванням 1 ml, з додаванням 2 ml спиртового розчину. Відповідні концентрації становили 0,2 g/l та 0,4 g/l. Потенціал без струму плавно зміщується у бік від'ємних значень і встановлюється за 10-15 min після занурення у робочий розчин. Величина зсуву становить 30-35 mV, що свідчить про чутливість матеріалу до корозії у даному середовищі. Фіксуємо зсув рівноважного потенціалу у негативну область, що свідчить про активацію корозійних процесів сталі трубопроводу.

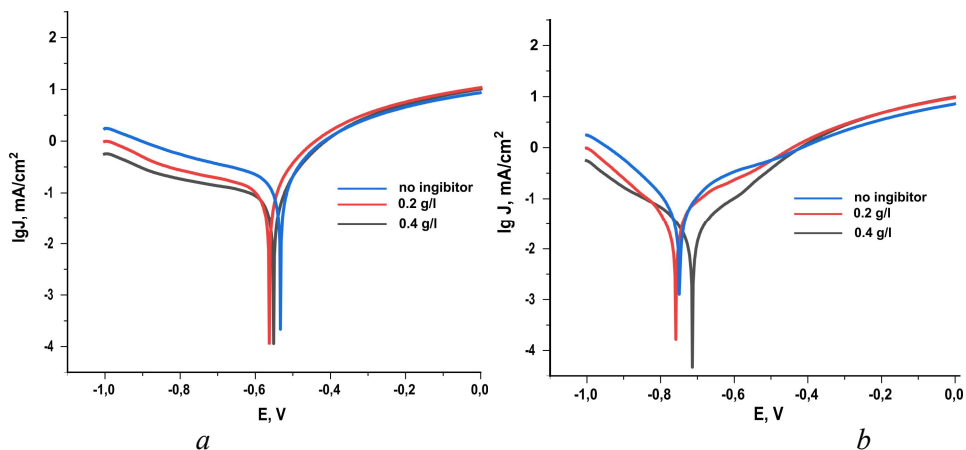


Рис. 4. Потенціодинамічні криві трубої сталі 17ГС у імітації ґрунтової води: *a* – перший цикл, *b* – 2-й цикл.
 Fig. 4. Potentiodynamic curves of 17GS pipe steel in groundwater imitation: *a* – the first cycle, *b* – the 2nd cycle.

Синтезована сполука із інгібуючими властивостями проявляє їх у катодній області, у анодній області вона не спостерігається (рис. 4 *a*). У другому циклі вимірювань відбувається зсув рівноважного потенціалу у бік негативних значень, спостерігається деякий захисний ефект в анодній області в діапазоні до -0,5 V у пробі з концентрацією інгібітору 0,4 g/l. Для проби з

концентрацією інгібітора 0,2 g/l захисна дія практично не спостерігається. За потенціалів менше 0,5 V захисна дія не проявляється.

ВИСНОВКИ

Похідні 1,8-діоксодекагідроакридинів проявляють захисні властивості відносно низьколегованої сталі, але винятково у кислих середовищах. Наявність у структурі молекул атомів Нітрогену, здатних до протонування в кислому середовищі, та двох карбонільних груп – імовірних центрів координації на поверхні металу, не призвів до очікуваних високих результатів. Натомість, використання четвертинної амонійної солі в достатній мірі пригнічує корозійні процеси у зазначених умовах. У подальшому слід продовжити вивчення органічних сполук, які, через особливості структури, потенційно здатні проявляти інгібуючу дію.

ЛІТЕРАТУРА

1. Кашковский Р.В. Летучие амины – высокоэффективные ингибиторы сероводородной коррозии стали // Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений. – 2011. – №2. – С.48-54.
2. Вишневський Р.М., Литвин Б.Л., Федорів А.С. Циклічні та ациклічні аміни, як потенційні інгібітори корозії металів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т.10. – №2. – С. 332-345.
3. Синтез ингибиторов коррозии на основе четвертичных аммониевых соединений и анализ защитных свойств / А.А. Исламутдинова, Г.Р. Хайдарова, Ю.К. Дмитриев [и др.] // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 1-1. url: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=17539>
4. Исследование ингибирующего действия различных пиридиний галогенидов и их смесей на коррозию стали в сернокислой среде / Р. И. Юрченко, С. В. Иващенко, Т. Н. Пилипенко, И. С. Погребова // Журнал прикладной химии. – 2005, Т. 78. – № 3. – С. 517–519.
5. Synthesis and investigation of quinazoline derivatives based on 8-hydroxyquinoline as corrosion inhibitors for mild steel in acidic environment: experimental and theoretical studies / M. Rbaa, M. Galai, F. Benhiba [et al.] // J. Ionics. – 2018. – P.1-19. <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2817-7>
6. 2, 10-dimethylacridin-9(10H)-one as new synthesized corrosion inhibitor for C38 steel in 0.5 M H₂SO₄ / R. Salghi, D. Ben Hmamou, E.E. Ebenso [et al.] // International Journal of Electrochemical Science. – 2015. – Vol. 10, Iss. 1. – P. 259-271.
7. Ившин Я.В., Угрюмов О.В., Варнава О.А. Ингибиторы коррозии на основе гетероциклических аминов. 1. Влияние структуры молекулы на защитные свойства // Вестник КГТУ. – 2015, Т.18. – № 3. – С. 77-80.
8. Ившин Я.В., Угрюмов О.В., Джанбекова Л.Р. Ингибиторы коррозии на основе гетероциклических аминов. 1. Влияние концентрации ингибитора и состава коррозионной среды на защитные свойства // Вестник КГТУ. – 2015, Т.18, – № 18. – С.125-126.
9. Бабей Ю.И., Максимишин М.Д. Защитная способность ингибитора ХОСП-10 при малоцикловой коррозионной усталости стали // Физ.-хим. механика материалов. – 1976. – Т.12, № 5. – С. 82–85.
10. Бабей Ю. И., Сопрунюк Н. Г. Защита стали от коррозионно-механического разрушения. – К.: Техніка, 1981. – 125 с.
11. О защитном действии ингибитора ХОСП-Ю при коррозии, наводороживании и коррозионном растрескивании стали в серной кислоте / А.К. Миндюк, Е.И. Свист, О.П. Савицкая, С.Б. Гоян, А.Н. Гопаненко // Физ.-хим. механика материалов. – 1975. – Вып. 4. – С. 12-15.
12. Волошин В.Ф., Скопенко В.С., Волошина В.В. Ингибиторы коррозии для защиты магистральных нефтепроводов в сероводородсодержащих электролитах // Строительство. Материаловедение. Машиностроение. Серия: Энергетика, экология, компьютерные технологии в строительстве. – 2014, Вып. 76. – С. 80-85.
13. Horning E.C., Horning M.G. Methone Derivatives of Aldehydes // J. Org. Chem. – 1946, – Vol. 11. – P. 95–99.
14. Мельник М.В. Туров О.В., Калин Т.І. Дослідження циклізації первинних ароматичних амінів з ацетальдегідом і димедоном // Доповіді НАН України. – 2003. – № 5. – С. 142–145.
15. Калин Т., Мельник М., Гуцуляк Б. Синтез діоксимів 9-метил-10-(N-арил)-1, 8-діоксодекагідроакридинів. Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2010. – Вип. 51, – С. 243-246.
16. Benmoussat A., Hadjel M. Corrosion behavior of low carbon line pipe steel in soil environment // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2005. – № 7(2). – P. 147-156.
17. 3,3-Dimethyl-10-(4-methoxyphenyl)-9-(4-nitrophenyl)-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-deca-hydroacridine-1,8-dione / C. Miao, C. Yao, S. Tu [et al.] // Acta Cryst. Sect. E. – 2008. – Vol. 64, № 7. – P. 1262.
18. 10-Benzyl-3,3,6,6,9-pentamethyl-3,4,6,7,9,10-hexahydroacridine-1,8(2H,5H)-dione / M. Yogavel, D. Velmurugan, P. Murugan [et al.] // Acta Cryst. Sect. E. – 2005. – Vol. 61, № 8. – P. 2761-2763.