

УДК 620.197.3

DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-271-278

М.А. Мокрушин, А.Б. Шеин, А.Е. Рубцов

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**ПОИСК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ В РЯДУ
СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

В статье приводятся результаты исследования защитного действия на стали 20 в растворах соляной кислоты синтезированных потенциальных ингибиторов, полученных на основе пятичленных гетероциклических соединений содержащих атомы азота и серы, а также производных тиомочевины.

Ключевые слова: коррозия; ингибитор; кислота; защитное действие**M.A. Mokrushin, A.B. Shein, A.E. Rubtsov**

Perm State University, Perm, Russia

**THE SEARCH OF POTENTIAL CORROSION INHIBITORS IN A SERIES
OF SULFUR-CONTAINING ORGANIC SUBSTANCES**

The article presents the results of a study of the protective effect on steel 20 in solutions of hydrochloric acid of the synthesized potential inhibitors, obtained on the basis of five-membered heterocyclic compounds containing nitrogen and sulfur atoms and also derivatives of thiourea.

Keywords: corrosion; inhibitor; acid; protective action

Введение

Ингибиторы являются одним из наиболее широко используемых, эффективных и технологичных средств защиты от коррозии нефтепромыслового оборудования. Полученные к настоящему времени данные по ингибированию коррозии сталей в соляной кислоте в концентрациях от 1М до 5М при повышенных температурах (основные условия, применяемые при нефтедобыче для очистки труб и оборудования) позволяют сделать некоторые выводы о предпочтительной структуре ингибитора и содержащихся в них функциональных группах. Лучшие результаты по ингибиторной способности были получены для пятичленных гетероциклических соединений, содержащих атомы азота и серы [1–9]. Другой тип веществ относится к производным тиомочевины [10–13]. Неплохую ингибиторную способность проявляют также основания Шиффа [14]. Соединения, содержащие тройные связи и пропаргиловый спирт, могут выступать как сурфактанты или являться ингибиторами сами по себе [15]. Улучшать в ряде случаев ингибиторную способность может кватернизация атома азота в гетероцикле [16].

В связи с вышеизложенным, в качестве потенциальных ингибиторов был синтезирован и исследован ряд аминотиазолов с различным содержанием атомов азота и серы в кольце. Аминопроизводные выбраны в связи с возможностью их дальнейшей модификации и улучшенной растворимостью в кислых водных средах. Свойство ингибирования соединениями на основе тиадиазола объясняется их молекулярной структурой. Планарность и пара свободных электронов в

гетероатомах являются важными характеристиками, которые определяют адсорбцию этих молекул на поверхности металла.

Материалы и методика эксперимента

Исследования проводили в водных растворах 10–15%-ной HCl. Растворы готовили из реактивов марки «хч» на дистиллированной воде.

Материал для испытаний на коррозию – малоуглеродистая сталь 20. Состав Ст20 соответствует межгосударственному стандарту: Fe – 98,82; C – 0,23; Mn – 0,51; Si – 0,22; P – 0,013; S – 0,0009; Cr – 0,06; Ni – 0,04; Cu – 0,09, As-0,01 % мас.

Для гравиметрических испытаний использовали стальные пластинки прямоугольной формы размером 2,95*2,05*0,15 см, в которых, для крепления были высверлены отверстия диаметром 0,3 см. Рабочая площадь поверхности (S) составляла $9,07 \cdot 10^{-4}$ м². Образцы для исследования зачищали наждачной бумагой, обезжиривали спиртом, ополаскивали дистиллированной водой, высушивали и взвешивали (m). Далее образцы погружали в соответствующие растворы на 24 ч (τ). По окончании эксперимента образцы извлекали, промывали дистиллированной водой и удаляли продукты коррозии мягким ластиком, просушивали фильтровальной бумагой и вновь взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

Скорость коррозии стали (K) рассчитывали по формуле

$$K_m = \Delta m / (S \cdot \tau) .$$

Защитное действие (Z, %) и ингибиторный эффект (γ) определяли по формулам:

$$Z = [(K_1 - K_2)/K_1] \cdot 100 = [(i_1 - i_2)/i_1] \cdot 100,$$

где K_1, K_2 – скорость коррозии (растворения) металла в среде без ингибитора и с ним $[\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})]$; i_1, i_2 – плотность коррозионного тока в неингибируемой и ингибируемой среде, соответственно $[\text{А}/\text{м}^2]$.

Электрохимические исследования осуществлялись на неподвижном электроде, армированном в эпоксидную смолу. Перед измерениями электрод зачищали на мелкозернистой шлифовальной бумаге, промывали дистиллированной водой, бидистиллятом, обезжиривали и выдерживали в рабочем растворе 0,5–1 ч до установления постоянного значения (ΔE не более 1 мВ за последние 10 мин) потенциала коррозии $E_{\text{кор}}$.

Поляризационные кривые снимали в трехэлектродной ячейке ходом из катодной области в анодную со скоростью развертки

потенциала 20 мВ/мин, используя электрохимический измерительный комплекс фирмы SOLARTRON 1280С (Великобритания). Электрод сравнения – насыщенный хлорид-серебряный, вспомогательный электрод – платиновый. Потенциалы приведены относительно нормального водородного электрода.

Результаты и их обсуждение

В работе исследованы следующие синтезированные нами соединения.

Соединение 1. 2,5-бис(5-метилфуран-2-ил) - 1,3,4-тиадиазол. Синтез осуществлен по схеме:

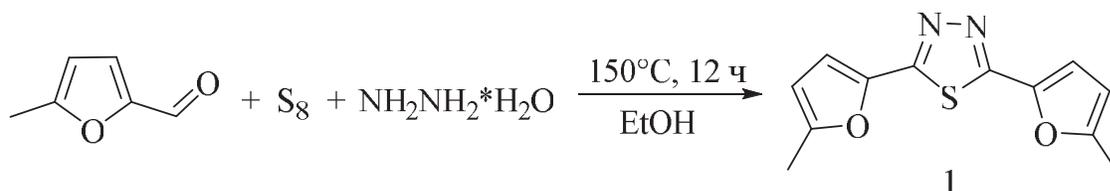
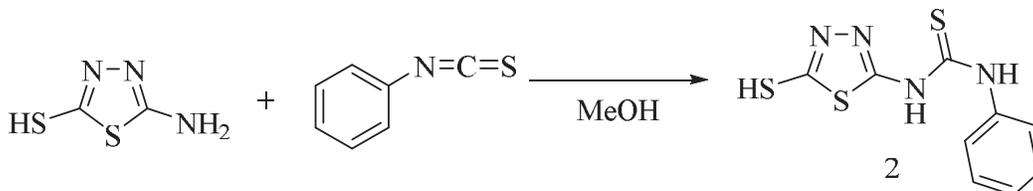


Таблица 1

Результаты измерений защитного действия соединения 1 в 10- и 15 %-ной HCl

Среда	$C_{\text{инг}}$, г/л	b_a , мВ	b_k , мВ	$i_{\text{кор}}$, А/см ²	$Z_{\text{э/х}}$, %	$Z_{\text{г}}$, %	γ
HCl 15 %	-	83,81	127,22	0,00020	-	-	-
1 + HCl 15 %	0,1	82,98	132,67	0,00013	34,26	38,9	1,77
HCl 10 %	-	94,55	151,12	0,00006	-	-	-
1 + HCl 10 %	0,1	78,07	100,59	0,00002	65,42	72,01	2,65

Гравиметрические исследования соединения 1 показывают (табл. 1), что наибольшее защитное действие (Z_T) достигается в 10 %-ной HCl. В 15 %-ной HCl Z_T снижается почти в два раза. Стоит заметить, что в присутствии ингибитора меняются значения Тафелевых наклонов. В случае 15 %-ной HCl изменения незначительны, а в 10 %-ной HCl разница в



Гравиметрические исследования (табл. 2) показывают, что соединение 2 дает один из самых лучших результатов в 15 %-ной соляной кислоте. Отметим также, что введение ингибитора значительно меняет значения

значениях наклонов становится более существенной. Результаты определения защитного действия по данным гравиметрии и по результатам расчетов по поляризационным кривым ($Z_{\text{э/ч}}$) вполне сопоставимы.

Соединение 2. (5-меркапто-1,3,4-тиадиазол-2-ил) -3-фенилтиомочевина. Синтез осуществлен по схеме

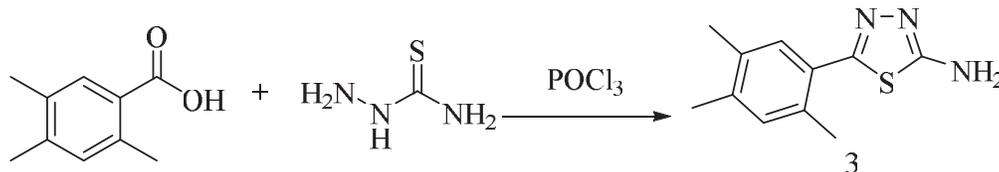
Тафелевых наклонов. Кроме того, смещение обеих ветвей поляризационной кривой говорит о том, что соединение 2 является ингибитором смешанного типа.

Таблица 2

Результаты измерений защитного действия соединения 2 в 15 %-ной HCl

Среда	$C_{\text{инг}}$, г/л	b_a , мВ	b_k , мВ	$i_{\text{кор}}$, А/см ²	$Z_{\text{э/ч}}$, %	Z_T , %	γ
HCl 15%	-	83,81	127,22	0,0002	-	-	-
2 + HCl 15%	0,2	62,52	48,06	0,000082	59,02	71,35	3,51

Соединение 3. (2,4,5-триметилфенил) -1,3,4-тиадиазол-2-амин (3). Синтез осуществлен по схеме



Гравиметрические исследования показывают (табл. 3), что соединение 3 обладает низким защитным эффектом. Заметно, что при повышении концентрации

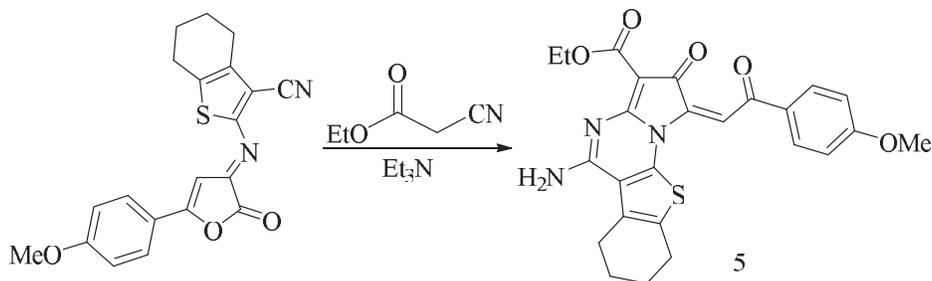
соединения защитный эффект растет, однако, на наш взгляд, при низком выходе в реакции синтеза использовать данное соединение нецелесообразно.

Таблица 3

Результаты измерений защитного действия соединения 3 в 15% HCl

Среда	C _{инг} , г/л	Z _г , %
HCl 15%	-	-
3 + HCl 15%	0,1	10,37
3 + HCl 15%	0,2	39,29
3 + HCl 15%	0,3	49,92
3 + HCl 15%	0,4	53,46

Соединение 4. 5 Этил (E)-5-амино-1-(2-(4-метоксифенил)-2-оксоэтилиден)-2-оксо-1,2,6,7,8,9-гексагидробензо[4,5]тиено[3,2-е]-пиролло[1,2-а]пиримидин-3-карбоксилат (5). Синтез осуществлен по схеме:



Гравиметрические исследования соединения 4 показывают (табл. 4), что оно проявляет ингибирующие свойства в 15% соляной кислоте. Ингибитор значительно меняет значения Тафельевых наклонов.

Смещение поляризационных кривых по потенциалу в область более положительных значений говорит о том, что соединение 4 является ингибитором анодного типа.

Таблица 4

Результаты измерений защитного действия соединения 4 в 15 %-ной HCl

Среда	C _{инг} , г/100 мл	b _а , мВ	b _к , мВ	i _{корр} , А/см ²	Z _{э/х} , %	Z _г , %	γ
HCl 15 %-ная	-	83,73	139,69	0,0007664	-	-	-
5 + HCl 15 %-ная	0,02	101,36	150,46	0,0004256	44,47	65,87	2,27

В табл. 5 приведены некоторые данные сравнения полученных соединений с некоторыми иностранными аналогами

Таблица 5

Данные сравнения синтезированных соединений с некоторыми зарубежными аналогами

Название	Среда	Защитный эффект, %
Соединение 1	10 %-ная HCl	72,01
Соединение 2	15 %-ная HCl	71,35
Соединение 4	15 %-ная HCl	65,87
3,5-бис(2-тиенил)-1,3,4-тиадиазол	1M HCl	80,3–98,2
3,5-бис(3-тиенил)-1,3,4-тиадиазол	1M HCl	87,7–97,9

Стоит заметить, что зарубежные аналоги имеют более высокий защитный эффект, но данные соединения исследованы в менее концентрированной соляной кислоте, где величина Z , как правило, выше. Отметим также, что получают данные соединения в основном из дикетонов.

Заключение

Таким образом, полученные в данной работе результаты указывают на то, что поиск потенциальных ингибиторов коррозии для кислых сред в ряду соединений тиадиазола и их последующий целенаправленный синтез является вполне обоснованным для разработки новых эффективных ингибиторов.

Библиографический список

1. *Quraishi M.A., Ali H.* A study of some new acidizing inhibitors on corrosion of N-80 alloy in 15% boiling hydrochloric acid // *Corrosion*. 2002. № 4. С. 317–321.
2. *Quraishi M.A., Jamal D., Singh R.N.* Inhibition of mild steel corrosion in the presence of fatty acid thiosemicarbazides // *Corrosion*. 2002. № 3. С. 201–207.

3. *Quraishi M.A., Sardar R.* Dithiazolidines - A new class of heterocyclic inhibitors for prevention of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution // *Corrosion*. 2002. № 2. С. 103–107.
4. *Quraishi M.A., Jamal D.* Corrosion inhibition of N-80 steel and mild steel in 15 % boiling hydrochloric acid by a triazole compound – SAHMT // *Materials Chemistry and Physics*. 2001. № 1-3. С. 283–287.
5. *Quraishi M.A., Jamal D.* Corrosion inhibition by fatty acid oxadiazoles for oil well steel (N-80) and mild steel // *Materials Chemistry and Physics*. 2001. № 2. С. 202–205.
6. *Bentiss F., Lebrini M., Lagrenée M.* Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system // *Corrosion Science*. 2005. № 12. С. 2915–2931.
7. *Lebrini M., Lagrenée M., Vezin H., et al.* Electrochemical and quantum chemical studies of new thiadiazole derivatives adsorption on mild steel in normal hydrochloric acid medium // *Corrosion Science*. 2005. № 2. С. 485–505.
8. *Wang H.L., Liu R.B., Xin J.* Inhibiting effects of some mercapto-triazole derivatives on the corrosion of mild steel in 1.0 M HCl medium // *Corrosion Science*. 2004. № 10. С. 2455–2466.
9. *Popova A., Sokolova E., Raicheva S., et al.* AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives // *Corrosion Science*. 2002. № 1. С. 33–58.
10. *Baddini A.L.d.Q., Cardoso S.P., Hollauer E., et al.* Statistical analysis of a corrosion inhibitor family on three steel surfaces (duplex, super-13 and carbon) in hydrochloric acid solutions // *Electrochimica Acta*. 2007. № 2. С. 434–446.
11. *Badr G.E.* The role of some thiosemicarbazide derivatives as corrosion inhibitors for C-steel in acidic media // *Corrosion Science*. 2009. № 11. С. 2529–2536.
12. *Cardoso S.P., Gomes J.A.C.P., Borges L.E.P., Hollauer E.* Predictive QSPR analysis of corrosion inhibitors for super 13% Cr steel in

- hydrochloric acid // Brazilian Journal of Chemical Engineering. 2007. № 4. С. 547–559.
13. *Sathiya Priya A.R., Muralidharan V.S., Subramania A.* Development of novel acidizing inhibitors for carbon steel corrosion in 15% boiling hydrochloric acid // Corrosion. 2008. № 6. С. 541–552.
 14. *Quraishi M.A., Jamal D.* Dianils: New and effective corrosion inhibitors for oil-well steel (N-80) and mild steel in boiling hydrochloric acid // Corrosion. 2000. № 2. С. 156–160.
 15. *Jayaperumal D.* Effects of alcohol-based inhibitors on corrosion of mild steel in hydrochloric acid // Materials Chemistry and Physics. 2010. № 3. С. 478–484.
 16. *Решетников С.М.* Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. 144 с.
 7. *Lebrini M., Lagrenée M., Vezin H., Gengembre L., Bentiss F.* Electrochemical and quantum chemical studies of new thiadiazole derivatives adsorption on mild steel in normal hydrochloric acid medium // Corrosion Science. 2005. № 2, pp. 485–505.
 8. *Wang H.L., Liu R.B., Xin J.* Inhibiting effects of some mercapto-triazole derivatives on the corrosion of mild steel in 1.0 M HCl medium // Corrosion Science. 2004. № 10, pp. 2455–2466.
 9. *Popova A., Sokolova E., Raicheva S., Christov M.* AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives // Corrosion Science. 2002. № 1, pp. 33–58.
 10. *Baddini A.L.d.Q., Cardoso S.P., Hollauer E., Gomes J.A.d.C.P.* Statistical analysis of a corrosion inhibitor family on three steel surfaces (duplex, super-13 and carbon) in hydrochloric acid solutions // Electrochimica Acta. 2007. № 2, pp. 434–446.
 11. *Badr G.E.* The role of some thiosemicarbazide derivatives as corrosion inhibitors for C-steel in acidic media // Corrosion Science. 2009. № 11. pp. 2529–2536.
 12. *Cardoso S.P., Gomes J.A.C.P., Borges L.E.P., Hollauer E.* Predictive QSPR analysis of corrosion inhibitors for super 13% Cr steel in hydrochloric acid // Brazilian Journal of Chemical Engineering. 2007. № 4, pp. 547–559.
 13. *Sathiya Priya A.R., Muralidharan V.S., Subramania A.* Development of novel acidizing inhibitors for carbon steel corrosion in 15% boiling hydrochloric acid // Corrosion. 2008. № 6, pp. 541–552.
 14. *Quraishi M.A., Jamal D.* Dianils: New and effective corrosion inhibitors for oil-well steel (N-80) and mild steel in boiling hydrochloric acid // Corrosion. 2000. № 2, pp. 156–160.
 15. *Jayaperumal D.* Effects of alcohol-based inhibitors on corrosion of mild steel in hydrochloric acid // Materials Chemistry and Physics. 2010. № 3, pp. 478–484.
 16. *Reshetnikov S.M.* (1986), *Inhibitory korrozii metallov* [Inhibitors of metal corrosion], Khimiya, Leningrad, Su. (In Russ.).

References

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ
в рамках научного проекта № 17-43-590419

Об авторах

Мокрушин Максим Алексеевич,
студент, кафедра физической химии,
ФГБОУ ВО «Пермский государственный
национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Шейн Анатолий Борисович,
доктор химических наук, профессор, заведующий
кафедрой физической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный
национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
ashein@psu.ru

Рубцов Александр Евгеньевич,
кандидат химических наук, доцент кафедры
фармакологии и фармации,
ФГБОУ ВО «Пермский государственный
национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

About the authors

Mokrushin Maksim Alrkseevich,
graduate student, Department of physical chemistry
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia

Shein Anatoly Borisovich,
doctor of chemistry, professor, head of the
Department of physical chemistry
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia
ashein@psu.ru

Rubtsov Alexander Evgenievich,
Candidate of Chemistry Sciences,
Assistant Professor
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia

Информация для цитирования

Мокрушин М.А., Шейн А.Б., Рубцов А.Е. Поиск потенциальных ингибиторов коррозии в ряду серусодержащих органических соединений // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7. Вып. 3. С. 271–278. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-271-278

Mokrushin M.A., Shein A.B., Rubtsov A.E. *Poisk potentsialnykh ingibitorov korrozii v ryadu serusoderzhaschikh organicheskikh soedinenii* [The search of potential corrosion inhibitors in a series of sulfur-containing organic substances] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. Vol. 7. Issue 3. P. 271–278. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-271-278