

ОБЗОР ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ БОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

¹Левашова В.И., ¹Янгирова И.В., ¹Казакова Е.В.

¹Стерлитамакский филиал ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», Стерлитамак, Россия (453103, Стерлитамак, пр. Ленина, 49), e-mail: jioanna89@mail.ru

В настоящее время в научных статьях и патентах большое внимание уделяется ингибиторам коррозии на основе гетероорганических соединений азота, серы, кислорода и фосфора, но представлено мало информации о борорганических ингибиторах коррозии. Нами проведен анализ представленных в научных источниках ингибиторов коррозии на основе борорганических соединений. Рассмотрены условия синтеза и принципиальная технология получения ингибиторов на основе боратов аминок спиртов, борных эфиров диоксановых спиртов, борных эфиров полиэтиленгликолей, пирокатехилбората этиламина, борсодержащих амидов жирных кислот; приведены составы ингибиторов. Данные соединения проявляют антикоррозионную активность в кислых, нейтральных и сероводородсодержащих средах. При оценке эффективности ингибитора учитывались следующие характеристики: защитный эффект, %, время до появления первых признаков коррозии, проникающая способность ингибитора. Проведенный анализ позволяет утверждать, что данные ингибиторы обладают высокой эффективностью в различных средах, а также характеризуются мягкими условиями синтеза, поэтому их дальнейшее изучение представляет интерес для разработки новых эффективных ингибиторов.

Ключевые слова: коррозия, ингибитор, защитный эффект, бораты спиртов, борные эфиры

REVIEW OF CORROSION INHIBITOR ON THE BASED OF ORGANOBORON COMPOUNDS

¹Levashova V.I., ¹Yangirova I.V., ¹Kazakova E.V.

¹Sterlitamak Branch of Bashkir State University, Sterlitamak, Russia (453103, Sterlitamak, prospect Lenina, 49), e-mail: jioanna89@mail.ru

Currently, the scientific articles and patents a lot of attention are paid to inhibitors of corrosion based hetero nitrogen compounds, sulfur, oxygen and phosphorus, but there is little information about the organoboron corrosion inhibitors. We performed an analysis of the scientific sources of corrosion inhibitors based on organoboron compounds. We examined the conditions of synthesis and fundamental technology for production of inhibitors based on borates amino alcohols, dioxane alcohols, boronic ester, boronic esters of polyethylene glycols, pirokatehilborata ethylamine, boron-containing fatty acid amides; compositions inhibitors are given. These compounds exhibit anti-corrosion activity in acidic, neutral and hydrogen sulfide environments. In assessing the effectiveness of the inhibitor, we considered the following characteristics: a protective effect,%, the time until the first signs of corrosion, penetrating ability of the inhibitor. The analysis suggests that these inhibitors are highly effective in a variety of environments, and are characterized by mild conditions of synthesis, therefore further study is of interest for the development of new effective inhibitors.

Keywords: corrosion inhibitor, a protective effect, borates of alcohols, esters of boric

В настоящее время защита оборудования от коррозионных разрушений – основная задача в различных отраслях промышленности. Оборудование корродирует при воздействии агрессивной среды в ходе хранения и эксплуатации. В результате коррозионного воздействия на промышленных объектах происходят аварии, влекущие за собой потерю транспортируемого или добываемого продукта, необходимость остановки производства и замены технологического оборудования, а следовательно - увеличения себестоимости производимых продуктов; негативное воздействие на почву и атмосферу в результате пролива технологических сред. Для снижения коррозионной активности технологических

сред необходимо вводить ингибиторы коррозии, добавление которых значительно снижает коррозию, не воздействуя на состав коррозионной среды. Несмотря на обширную номенклатуру существующих ингибиторов коррозии, существует проблема расширения их ассортимента за счёт создания новых ингибиторов с более высокими защитными характеристиками и низкой себестоимостью. В настоящее время особое внимание в исследованиях уделяется ингибиторам коррозии на основе аминов, а также органическим соединениям, содержащим гетероатомы серы, кислорода и фосфора. В современных литературных данных мало изучен вопрос о борсодержащих ингибиторах коррозии, хотя они характеризуются высоким ингибирующим эффектом, широким спектром действия по отношению к различным видам коррозии (атмосферной, сероводородной, водно-солевой, атмосферной), а также доступностью реагентов и мягкими условиями синтеза.

Цель исследования – провести аналитический обзор ингибиторов коррозии, включающих в свой состав борорганические соединения. Борорганические соединения используют в качестве компонента консервационных масел, поскольку они обладают защитным действием против атмосферной коррозии. Так в работе [9] разработано консервационное масло, содержащее, мас. %: олеиновую кислоту 5-7, борную кислоту 0,5-0,8, диэтанолламин 0,3-0,7, триэтанолламин 1,5-3, бензотриазол 1-3, окисленный петролатум 2-4, индустриальное масло до 100. Масло данной рецептуры обладает антикоррозионным действием и может быть использовано для консервации труб, оборудования, листов, выполненных из черных и цветных металлов. В индустриальное масло при температуре 60-70°C последовательно подаются компоненты. Введение борной кислоты с ди- и триэтанолламинами позволяет повысить защитные характеристики консервационного масла, состоящего из индустриального масла и перролатума 2-4 за счет образования комплексного бор-азотсодержащего соединения. Смесь перемешивают при этой температуре до получения однородного продукта. В ходе коррозионных испытаний авторами было установлено, что при воздействии сернистого ангидрида за 24 часа произошла потеря 15 % площади образца, потеря массы составила 0,27 г/м²; при воздействии соляного тумана признаки коррозии проявились через 7 часов и потеря массы составила 0,58 г/м² за 72 часа. Преимуществами данного продукта является низкая температура застывания -30 °С, что позволяет его использовать и транспортировать при низких температурах; низкая кинематическая вязкость – 23 сСт при температуре 40 °С; а также невысокие температуры синтеза. Недостатком данного масла является его относительно низкая стабильность и недостаточная защита металла от коррозии.

В следующей работе [11] продолжено изучение ингибирующих атмосферную коррозию продуктов взаимодействия этаноламинов, олеиновой кислоты и борной кислоты.

Авторами было предложено заменить олеиновую кислоту на доступные растительные масла, а также решить проблему утилизации отходов пищевых производств. Предлагаемый данными авторами ингибитор атмосферной коррозии производится на основе продукта конденсации борной кислоты с диэтаноламином и растительным маслом, взятых в мольном соотношении 1:3:(0,5-0,7), и добавленного к продукту данной реакции соапстоку растительного и минерального масел. Соапсток образуется в процессе нейтрализации щелочью свободных жирных кислот и является отходом производства масел. Соапсток состоит из солей жирных кислот, фосфатидов, красящих веществ и продуктов щелочного гидролиза белков. В качестве растительного масла используется подсолнечное, льняное или соевое масло. В качестве минерального масла - индустриальное И-20А, И-12А или веретенное масло. Продукт конденсации борной кислоты и диэтаноламина и растительного масла проводят в 2 стадии: разогрев смеси диэтаноламина и растительного масла при непрерывном перемешивании и температуре 90-100 °С; реакция диэтаноламина, растительного масла и борной кислоты при температуре 180-200 °С. Для получения ингибитора необходимо произвести перемешивание минерального масла и соапстока при температуре 60-70 °С с последующим добавлением продукта конденсации. Продукт поликонденсации, соапсток и минеральное масло берутся в соотношении: (5-6): (10-15) : (79-85) масс.%. В результате проведенных испытаний авторами было выявлено, что данный ингибитор обладает высокой проникающей способностью, формирует многослойную защитную хемо-адсорбционную защитную пленку. Испытания показали, что данный продукт имеет проникающую способность между двумя стальными пластинами 87-94 мм спустя 30 мин, 96-103 мм спустя 24ч. Показатели эффективности вытеснения 3%-ного р-ра NaCl со стальной поверхности (ст.60 С2Г) через 48 часов по показателям диаметр пятна состава, мм, и % коррозии под пятном составили соответственно 26-30 и 0. Время до появления коррозии при испытании в термовлагокамере Г-4 составило более 400 ч, что значительно превышает показатели заявленного в данном патенте прототипа [10]. Предложенный комбинированный ингибитор надежно защищает оборудование и запчасти из черных металлов, в т.ч. легированной стали, от атмосферной коррозии. Также технология данного ингибитора позволяет решить проблему утилизации соапстоков – отходов производства растительных масел. В то же время синтез характеризуется многостадийностью и относительно высокими температурами.

Данными авторами также предложен ингибитор коррозии в водно-солевых средах [12]. Данный ингибитор применяется в системах технического водоснабжения бытового и промышленного назначения для защиты теплообменного оборудования и содержит, мас.%: триполифосфат натрия 10,0-20,0; борат этаноламина 80,0-90,0. Борат моноэтаноламина

(БМЭА) получают по реакции: $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OB}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$. Этанолламин нагревают до температуры 100-110 °С и вводят борную кислоту. Реакцию конденсации проводят при температуре 160-180 °С до прекращения образования воды. После окончания реакции реакционную смесь охлаждают до 70 °С и добавляют воду. Концентрация ингибитора в воде составляет 1-2 мас.%. Коррозионные испытания и испытания на коррозионно-усталостную прочность образцов низкоуглеродистой стали марки Ст 3 кп проводили в искусственной воде на основе оборотной промышленной воды следующего состава, мг/л: CaCl_2 - 294,8; NaCl_2 - 36,0; Na_2SO_4 - 391,4; NaOH - 38,0. Коррозионные испытания проводили при концентрации ингибитора 2,0 мас.% и температуре среды 20 °С. Защитный эффект ингибитора составил 92-93 %. Ингибирующий эффект достигается за счет синергизма водовытесняющих и антикоррозионных свойств ингибитора при сочетании триролифосфата и бората этаноламина. Данный ингибитор характеризуется малым количеством стадий синтеза, доступностью компонентов, но в то же время имеет недостатки: относительно высокие температуры синтеза.

Взаимодействие борной кислоты и аминоспиртов, а также их влияние на коррозионное поведение стали в нейтральных средах, было также изучено в работе Михайлова В.И., Скворцова В.Г., Ершова М.А. др [4]. Они установили, что борная кислота с аминоспиртами (АМС): моноэтаноламином (МЭА), диэтаноламином (ДЭА), триэтаноламином (ТЭА) образует в водной среде устойчивые аминоборатные комплексы (АБК): триборатмоноэтаноламмоний $[\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3^+]\cdot[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$ (ТБМЭА), пентаборатдиэтаноламмоний $[(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}_2^+]\cdot[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ (ПБДЭА) и пентабораттриэтаноламмоний $[(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{NH}^+]\cdot[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ (ПБТЭА) [5]. Коррозионной средой являлась вода, концентрация ингибитора 0.01 моль/л. Все измерения проводили при естественной аэрации и температуре 20 °С. Установлено, что антикоррозионное действие снижается в ряду: ПБТЭА > ПБДЭА > ТБМЭА > МЭА > ДЭА > ТЭА. Защитный эффект при использовании ПБТЭА в дистиллированной воде составил 97,98 %.

Антикоррозионное действие этаноламинов, согласно [14], связано с образованием аминатов за счет неподеленных пар электронов атомов азота и вакантных d-орбиталей ионов железа. Возникновение хелатных циклов возможно также через группу OH [13]. По [15] оксобораты образуют на металле труднорастворимые соединения. Увеличение ингибирующей способности полиборатов аммония, вероятно, обусловлено формированием на поверхности металла более лучшей защитной феррогидроксоаминоборатной пленки, образуемой посредством донорно-акцепторной связи через n-дублиеты атома азота, OH-групп и хемосорбции борат-ионов [5].

Помимо защиты оборудования от атмосферной коррозии и коррозии в нейтральных и водно-солевых средах смеси на основе борорганических соединений обладают способностью ингибировать сероводородную коррозию в водных средах. Авторы работы [1] разработали ингибитор сероводородной коррозии металлов черных металлов в высокоминерализованной воде. Ингибитор представляет собой вещество пирокатехилборат этиламина. Смесь пирокатехина, борной кислоты и этилового спирта, взятых в мольном соотношении 1:1:6,1, помещалась в стакан и нагревают до 82 °С. Смесь выдерживалась при данной температуре до растворения пирокатехина и борной кислоты. К горячему раствору добавлялся 1,16 моль этаноламина из расчета на моль борной кислоты. Смесь нагревалась до начала кристаллизации, после чего прекращался нагрев и продолжалось перемешивание реакционной массы до появления густой массы. Отделенный осадок промывался бензолом, ацетоном и эфиром, затем высушивался на воздухе. Исследования ингибирующей активности проводились гравиметрическим методом в водно-солевой среде, содержащей %, масс.: Na^+ - 35,6, Ca^{2+} - 3,7, Mg^{2+} - 1,2; K^+ - 1,1; Cl^- - 55,0; SO_4^{2-} - 7,7; HCO_3^- - 0,4. Испытания проводились при температуре 56 °С в течение 24 часов. При концентрации ингибитора 1200 ppm защитный эффект ингибитора составил 35,9%, при концентрации 150 ppm защитный эффект составил 42,8 %. Также были проведены исследования антикоррозионной способности вещества в среде, содержащей 5% хлористого калия в контакте с 666 ppm сероводорода без доступа воздуха. Продолжительность испытания составила 120 часов. При концентрации ингибитора 25 ppm защитный эффект составил 94,8%. Таким образом, данный синтез характеризуется невысокой температурой, малым количеством стадий и высоким защитным эффектом по отношению к сероводородной коррозии в высокоминерализованной воде. Недостатком является невысокий защитный эффект по отношению к высокоминерализованной водно-солевой среде и сложность регламентирования продолжительности технологических стадий.

Авторы [8] создали ингибитор коррозии для водно-нефтяных сероводородсодержащих сред. Данный ингибитор содержит активную основу: продукт взаимодействия борной кислоты, диэтанолamina и жирных кислот C_8 - C_{24} , взятых в мольном соотношении 1:3:(1-2) и растворитель: нефрас, авиационный керосин марки ТС-1,РТ, арктическое дизельное топливо. Соотношение активной основы и растворителя (20-40) и (60-80) мас. %. В реактор загружается смесь жирных кислот и диэтанолamin, после чего при непрерывном перемешивании производится нагрев до температуры 90-100 °С. В ходе реакции образуется триборат диэтанолamina, который затем, взаимодействуя с жирными кислотами, образует амиды соответствующих кислот. Далее реакционную массу нагревают до температуры 180 °С и выдерживают при данной температуре в течении 2 часов. Получив

активную основу, добавляли к реакционной массе растворитель. Полученная форма - жидкость от светло-желтого до темно-коричневого цвета, температура застывания составляет - 40- -52 °С. Защитный эффект предлагаемого ингибитора коррозии в минерализованных сероводородсодержащих средах определяли по ГОСТ 9.506-87 [3]. Выдержка 300 ч. В качестве модели агрессивной среды брали модель сточных вод Самотлорского месторождения: $[\text{HCO}_3^-]=1,25 \text{ г/дм}^3$; $[\text{Cl}^-]=10 \text{ г/дм}^3$; $[\text{H}_2\text{S}]=1,5 \text{ г/дм}^3$; pH 6,4. В модели сточной воды защитное действие ингибитора составило 70-83 % при дозировке 25 мг/м³, 79-90 % при дозировке 50 мг/м³, 90-96 % при дозировке 100 мг/м³. В водной фазе эмульсии нефть - вода действие ингибитора составило 61-71 % при дозировке 25 мг/м³, 70-84 % при дозировке 50 мг/м³, 80-92 % при дозировке 100 мг/м³. Наилучший показатель у ингибитора с мольным соотношением компонентов борная кислота: диэтаноламин: смесь жирных кислот = 1:3:1,5. Таким образом, данный синтез характеризуется малым количеством стадий и высоким защитным эффектом по отношению к сероводородной коррозии в высокоминерализованной воде. Недостатком является высокая температура синтеза.

Авторы Ильин Б.А., Васильев Ю.А., и др. [7] предложили синтез концентрата, содержащего следующие компоненты, масс. %: смесь триэтаноламиновых борных эфиров с полиэтиленгликолевыми борными эфирами 15-20% масс., смесь триэтаноламиновых и калиевых солей кубовых ненасыщенных жирных кислот от отгонки олеиновой кислоты 30-35 % масс., продукт взаимодействия триэтанолamina с моно-, диалкилфосфорными кислотами, в которых в качестве спиртового агента используется глицерин 20-25 % масс., соапстоки растительных масел и животных жиров 23-30 % масс., отдушка, пеногаситель 0,2 % масс., вода не более 10 % масс. Концентрат обладает антикоррозионным действием, и авторами предполагается его использование в качестве смазочно-охлаждающей жидкости. Технология производства данного концентрата включает в себя 5 стадий: 1) получение продукта взаимодействия борной кислоты с полиэтиленгликолями и борной кислоты с триэтанолamiном;

- 2) получение продукта взаимодействия триэтанолamina с моно и диалкилфосфорными кислотами путем взаимодействия фосфорной кислоты, глицерина и триэтанолamina, взятых в мольном соотношении 1:(1-1,5):(1-1,5);
- 3) получение триэтаноламиновых и калиевых солей кубовых жирных кислот путем взаимодействия 20 % масс. кубовых жирных ненасыщенных кислот, предварительно нагретых до 60-65 °С, с 10% раствором гидроксида калия при температуре 75-80 °С в течении 35-40 мин; и дальнейшим взаимодействием 80 % масс. кубовых ненасыщенных

жирных кислот с триэтаноламином в массовом соотношении 1:1 при температуре 75- 80 °С в течение двух часов;

4) смешение реакционной смеси, состоящей из триэтаноламиновых и калиевых солей кубовых жирных кислот, и заранее приготовленных продуктов взаимодействия борной кислоты с полиэтиленгликолями и борной кислоты с триэтаноламином; триэтаноламина с моно- и диалкилфосфорными кислотами, в течение 1 – 1,2 ч при температуре 60-65 °С;

5)растворение полученной активной основы в воде при температуре 45-50 °С с добавлением отдушки и пеногасителя. В ходе испытания по коррозионной агрессивности по отношению к чугунной стружке на стали Ст10 выявлено, что 3 % раствор концентрата выдерживает данные испытания в течение 168 часов. Испытания были проведены на жесткой воде, содержащей 600 мг/л семиводного сернокислого магния, 124 мг/л безводного хлористого кальция и эмульсиол [2]. Данный ингибитор характеризуется высокой антикоррозионной эффективностью в жесткой воде. Недостатком является мнооэтадийность синтеза.

В работе [6] разработан концентрат смазочного материала, обладающего ингибирующим действием. Концентрат имеет следующий состав: триэтаноламин - 0,5-5,0 % масс; диоксановые спирты - 1,0-5,0 % масс; борные эфиры диоксановых спиртов - 20,0-30,0 % масс; соапстоки растительных масел и животных жиров - 10,0-30,0 % масс; продукт взаимодействия ТЭА с оксиэтилендифосфоновой кислотой и сульфатом цинка - 2,0 - 20,0 % масс; целевая добавка: бактерицид, краситель, отдушка - Не более 4,5 % масс; вода - до 100 % масс. Основными продуктами этерификации являются бораты. Синтез данного ингибитора коррозии состоит из 3 стадий:

1) синтез комплексов, обладающих ингибирующим и антифрикционным действием, - продуктов взаимодействия триэтаноламина с оксиэтилендифосфоновой кислотой и сульфатом цинка при температуре 60-100°С, перемешивании 2-4 ч;

2) синтез борных эфиров при взаимодействии диоксановых спиртов и борной кислоты, взятых в массовом соотношении 6,4:1, в течении 4 часов до нагрева до температуры 90-100°С. Полученная реакционная смесь представляет собой 81,1 % масс. борных эфиров диоксановых спиртов, 16,2 % масс. воды и 2,7 % масс. непрореагировавших диоксановых спиртов;

3) синтез ингибитора при перемешивании и температуре 50-80°С путем взаимодействия комплекса – продукта первой стадии, диоксановых спиртов, борных эфиров диоксановых спиртов, соапстоков, триэтаноламина, бактерицида, отдушки и красителя. Антикоррозионные испытания показали, что защитный эффект ингибирования кислотной коррозии в 2М растворе H₂O₄ при дозировке ингибитора 5 г/л составил 60,3-98,0 %. Наилучший показатель 98 % защиты у ингибитора следующего состава: триэтаноламин 3%

масс., диоксановые спирты 1 % масс.; борные эфиры диоксановых спиртов 30 % масс., соапстоки 30 % масс., продукт взаимодействия триэтаноламина с оксиэтилендифосфоновой кислотой и сульфатом цинка 2 % масс., бактерицид, краситель, отдушка – 2 % масс., вода – 33 % масс.

Заключение

В ходе проведенного анализа можно сделать следующие выводы: продукт реакции аминспиртов и борной кислоты характеризуется высокой антикоррозионной активностью по отношению к атмосферной и водно-солевой коррозии, а также по отношению к коррозии в нейтральной среде; пирокатехилборат характеризуется повышенной антикоррозионной активностью по отношению к сероводородной коррозии; борные эфиры диоксановых спиртов снижают кислотную коррозию, а борные эфиры полиэтиленгликоля применимы к снижению скорости коррозии в жесткой воде; получение борорганических соединений (за исключением реакции борной кислоты с жирными кислотами) характеризуется невысокими температурами (не более 80-100 °С) и продолжительностями синтеза (не более 4 часов). Таким образом, использование борорганических соединений в качестве компонентов ингибиторов коррозии позволяет увеличить защитный эффект композиции, а также снизить себестоимость ингибитора за счет малых затрат на проведение синтеза.

Работа выполнена при поддержке гранта СФ БашГУ № В 14-22 (приказ СФ БашГУ № 329 от 20.03.2014)

Список литературы

1. А.с. SU 967053 А, опубл. 30.08.83
2. ГОСТ 6243-75: Эмульсоли и пасты. Методы испытаний.
3. ГОСТ 9.506-87: Единая система защиты от коррозии и старения.
4. Михайлов В.И., Скворцов В.Г., Ершов М.А. и др. // Наука и образование-2007: тезисы докл. междунар. конф. молодых ученых 2007. URL: http://www.rusnauka.com/NIO_2007/Chimia/18143.doc.htm (дата обращения: 24.08.14)
5. Михайлов В.И., Яхваров Г.И., Скворцов В.Г. и др. // Защита металлов. – 1985. – Т. 21. – № 5. – С. 828
6. Патент RU № 2050408. 20.12.1995
7. Патент RU № 2168540. 10.06.2001
8. Патент RU № 2207402. 27.06.2003
9. Патент RU № 2232794. 20.07.2004
10. Патент RU № 2263160. 27.10.2005

11. Патент RU № 2301285. 20.06.2007
12. Патент RU № 2355820. 20.05.2009
13. Розенфельд И.Л., Вердиев С.Ч., Кязимов А.М. и др. // Защита металлов. – 1982. – Т. 18. – № 6. – С. 866
14. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1977. – 352 с.
15. Розенфельд И.Л., Фролова Л.В., Тавадзе Н.Н. // Защита металлов. – 1980. – Т. 16. – № 2. – С. 133.

Рецензенты:

Даминев Р.Р., д.т.н., профессор, директор филиала ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет в г.Стерлитамак, г.Стерлитамак;

Дмитриев Ю.К., д.т.н., профессор, ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет в г.Стерлитамак, г.Стерлитамак.