

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наседкина А.А., Труфанов В.Н. Конечно-элементное моделирование процесса гидродинамического расщепления многослойного угольного пласта // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых, 2006, № 1. С. 61–70.
2. Nasedkina A.A., Nasedkin A.V., Iovane G. A model for hydrodynamic influence on a multi-layer deformable coal seam. Computational Mechanics, Springer, vol. 41, no. 3, 2008. P. 379–389.
3. Наседкина А.А., Наседкин А.В., Иоване Ж. Моделирование нестационарного воздействия на многослойный пороупругий пласт с нелинейными геомеханическими свойствами // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых, 2009, № 4.
4. Наседкина А.А. Моделирование пороупругого цилиндрического слоя с кольцевой внутренней трещиной // Эвристические алгоритмы и распределенные вычисления в прикладных задачах / Под ред. Б. Ф. Мельникова. Тольятти: ТГУ, 2012. — С. 261–272.
5. Wriggers P. Nonlinear Finite Element Methods. Springer, 2008. 560 pages.

DISTRIBUTED MODEL OF FLUID FILTRATION IN COAL BED

© 2012

A.A. Nasedkina, candidate of physical and mathematical sciences, assistant of the chair «Mathematical Modeling»
Southern Federal University, Rostov-on-Don (Russia)

D.S. Orlov, student

K.S. Ponomarenko, student

Togliatti State University, Togliatti (Russia)

Keywords: porous medium; coal bed; filtration; finite element method; distributed computations.

Annotation: The paper suggests mathematical model of the process of fluid filtration in coal bed under hydrodynamic influence. Nonlinear transient initial boundary-value problem for the pressure function is formulated in axisymmetric setting. Numerical simulation is carried out using the finite element method and distributed computations.

УДК 620.197.3

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТА КОНДЕНСАЦИИ
И АМИНИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОНА
КАК ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

© 2012

Г.И. Остапенко, доктор химических наук, профессор кафедры «Химия и химические технологии»

П.А. Глухов, ассистент кафедры «Химия и химические технологии»

Институт химии и инженерной экологии, Тольяттинский государственный университет (Россия)

А.С. Бунев, студент, *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (Россия)*

С.Я. Садивский, главный технолог, *ОАО КуйбышевАзот, Тольятти (Россия)*

Н.А. Лыткин, ассистент кафедры «Экология, технология электрохимических производств и ресурсосбережение», *Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт) (Россия)*

М.О. Митягина, преподаватель кафедры «Прикладная гидромеханика»

А.Т. Оразов, преподаватель кафедры «Прикладная гидромеханика»

Уфимский государственный авиационный технический университет (Россия)

Ключевые слова: Кислотная коррозия, ингибирование, поляризация, импедансная спектроскопия.

Аннотация: Ингибирующий состав для сильноокислых сред получен при конденсации масла ПОД (Продукт Окисления и Дегидрирования), являющегося отходом производства капролактама, с формалином в присутствии щелочного катализатора и при аминировании полученного продукта. Этот состав исследован как ингибитор коррозии углеродистой стали в 20% растворе соляной кислоты. Эффективность ингибирования достигает 92–93% при концентрации ингибитора 1 масс %.

ВВЕДЕНИЕ

Растворы кислот широко применяются в индустрии при кислотном травлении, очистке, удалении окислы и других операциях со сталью [1, 2]. Ингибиторы коррозии значительно снижают скорость коррозии металлов в кислых средах. Высокоэффективными ингибиторами коррозии сталей в соляной кислоте являются азотсодержащие органические соединения [3, 4]. Такими соединениями являются алифатические, ароматические и гетероциклические амины и некоторые имины [5 – 9].

Использование отходов производства органических веществ в качестве ингибиторов представляется экономически выгодным. В этом смысле вызывают значительный интерес отходы производства капролактама – масло ПОД (Продукт Окисления и Дегидрирования). В работах [10 – 14] исследовано масло ПОД как ингибитор коррозии в 20% соляной кислоте. Выяснено, что масло ПОД замедляет преимущественно анодную реакцию. Адсорбция ингибитора на стали подчиняется изотерме Ленгмюра и обусловлена преимущественно гидрофобным взаимодействием молекул ингибитора с раствором.

По данным работы [15] основным ингибирующим компонентом масла ПОД является димер циклогексана (дианон), существующий в виде двух изомеров (2-циклогексилденциклогексанон и 2-циклогексенилциклогексанон), находящихся в равновесии между собой [16]. Оба изомера дианона обладают примерно одинаковым ингибирующим эффектом [15]. Содержание дианона в масле ПОД составляет 40 – 60 масс % [17].

Эффективность масла ПОД как ингибитора в 20% соляной кислоте достаточно низка и составляет 85 – 88% при концентрации 1 масс % ингибитора [10]. В то же время известно, что эффективность ингибиторов растет при укрупнении их молекул и замене полярной группы в них на более активные [3, 4]. Поэтому представляет интерес модификация молекул ингибирующего агента (дианона) масла ПОД в этих направлениях.

В настоящей работе:

- для усиления эффективности ингибирования исходное масло ПОД было модифицировано путем конденсации молекул дианона и замены функциональной группы (C=O) на более активную [2] группу (C=NH). Такой модифицированный ингибитор получил название аминированной X – смолы (АМХ-смола);
- исследовано ингибирующее действие АМХ-смолы в соляной кислоте;

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Получение ингибирующего состава

АМХ-смола получается в две стадии. Первая заключается в конденсации масла ПОД с формальдегидом в присутствии катализатора основного типа. Вторая – в аминировании полученного продукта аммиаком.

Данная стадия проводится с целью получения олигомерных продуктов дианона – основного ингибирующего компонента масла ПОД. Формальдегид подается в мольном избытке 1,5 по отношению к дианону с целью получения преимущественно димерного продукта. Стадию проводили следующим образом: 10 г концентрированного (25%) раствора аммиака медленно приливали к смеси 100 г масла ПОД и 34 г 37% раствора формалина при комнатной температуре. Продукт выдерживали при 90°C в течение 2 – 3 часов. Органическую фазу отделяли от водной, избыток щелочи вымывали водой.

На второй стадии газообразный аммиак барботируют через реакционную массу при температуре 130 – 140 °C в течение 2–3 часов.

Электрохимические измерения

Электрохимические измерения были проведены посредством комплекса потенциостат – импедансметр

IPC-ProM (Производство Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН). Эксперименты осуществлены в трехэлектродной стеклянной ячейке с платиновым противозлектродом и насыщенным хлор-серебряным электродом в качестве электрода сравнения. Для минимизации сопротивления между рабочим электродом и электродом сравнения использовали капилляр Луггина. Эксперименты были проведены при температуре (20±1)°C. Электролитом служила 20% соляная кислота с добавкой исследуемого ингибитора.

Рабочий электрод (углеродистая сталь) представлял собой торец цилиндра диаметром 10 мм. Рабочий электрод шлифовали корундовыми порошками различной дисперсности, полировали окисью хрома и обезжиривали органическими растворителями. Перед поляризацией электрод выдерживали в электролите до стабилизации коррозионного потенциала E_k (не менее 15–20 минут). Для повышения воспроизводимости результатов электрохимических измерений операцию подготовки повторили перед каждым измерением. Ошибка измерений составляла около 5% с доверительным интервалом 98%. Это удовлетворительно для растворимого электрода.

Потенциодинамическая поляризация. После измерения E_k рабочий электрод поляризовали сначала в катодную сторону и затем в анодную. Скорость сканирования потенциала 5 мВ/с (критерий выбора скорости: максимальная скорость, при которой анодный и катодный ход поляризационных кривых практически совпадают, что свидетельствует об устранении влияния нефарадеевского тока зарядки двойного слоя). Максимальное отклонение потенциала от E_k составляло ±200 мВ (первая серия измерений) и ±50 мВ (вторая серия измерений).

Переменнотоковые импедансные измерения. Импедансная спектроскопия была проведена в частотном интервале 50 кГц – 0,1 Гц при амплитуде напряжения ±10 мВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Идентификация активного компонента АМХ – смолы.

Установление точного качественного и количественного состава АМХ-смолы представляет значительную сложность. Для идентификации качественного состава было проведено определение средней молекулярной массы продукта и проверка наличия amino- и имино- групп в составе молекулы.

Определение молекулярной массы проводилось криоскопическим методом в бензоле [18]. Значение молекулярной массы АМХ-смолы находится в пределах 400 – 450 г/моль, что для продукта конденсации дианона с формальдегидом соответствует $n = 2,2 – 2,4$; т.е. преобладанию димерного продукта (рис. 1), являющегося основным ингибирующим компонентом, над олигомерным.

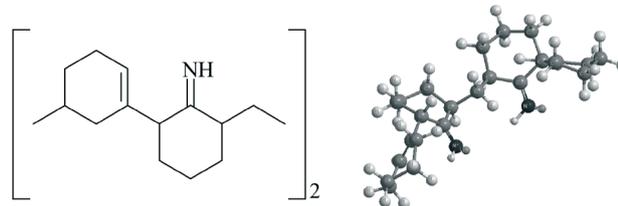


Рис. 1. Основной ингибирующий компонент в аминированном масле ПОД

Наличие amino- и имино- групп определяется аминным числом. Для определения аминного числа [19] навеску АМХ-смолы растворяли в изопропиловом спирте и титровали 0,1М HCl в присутствии индикатора бромкрезолового зеленого. Величина аминного числа достигает значений 50 – 60 мг КОН/г. Данное значение аминного числа соответствует приблизительно одной

амино- или имино- группе на 3 карбонил-содержащие молекулы (в расчете на дианон).

Электрохимические измерения

Поляризационные кривые при потенциалах ± 200 мВ относительно E_k приведены на рис. 2. Рисунок показывает, что потенциал коррозии смещается в анодную сторону и анодные токи сильнее уменьшаются с увеличением концентрации ингибитора. Следовательно, исследуемый ингибитор замедляет преимущественно анодную реакцию. Можно предположить, что ингибитор более интенсивно адсорбируется на дефектах поверхности стали, где в основном происходит анодный процесс и менее интенсивно – на неактивных участках, где преимущественно локализуется катодный процесс.

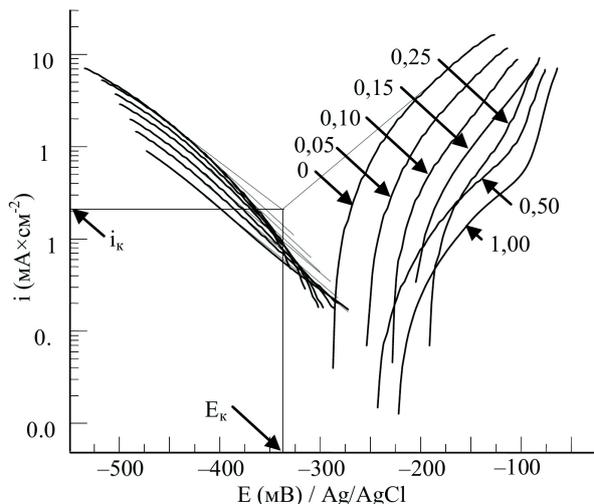


Рис. 2. Потенциодинамические тафельские зависимости при различных концентрациях ингибитора (числа на кривых, масс %) при высоких отклонениях потенциала от потенциала коррозии E_k

Рис. 2 показывает, что поляризационные кривые не выходят четко на прямые в полулогарифмических координатах. Это типично для кислых хлоридных растворов, которые характеризуются изломами на тафельских зависимостях вследствие многостадийности анодной реакции [6]. Следовательно, для определения сопротивления коррозии целесообразно использовать измерения вблизи тока коррозии, т.е. при перенапряжениях, близких к нулю. В кислых растворах коррозия стали формально описывается уравнением

$$i = i_e \left\{ -\exp\left[-\frac{\alpha_n nF}{RT}(E - E_e)\right] + \exp\left[-\frac{(1 - \alpha_n)nF}{RT}(E - E_e)\right] \right\}, \quad (1)$$

где i_k – плотность тока коррозии, α_c – катодный коэффициент переноса электронов, n – изменение валентности железа при электродной реакции, F – число Фарадея, $E - E_k$ – перенапряжение.

Уравнение (1) можно переписать

$$\ln \frac{i}{1 - \exp\left[\frac{nF}{RT}(E - E_k)\right]} = \ln i_k + \frac{\alpha_c nF}{RT}(E - E_k) \quad (2)$$

как уравнение прямой, что удобно для анализа поляризационных кривых при малых перенапряжениях. Поляризационные кривые при малых отклонениях от E_k приведены на рис. 3а и 3б – в координатах уравнения (2). Видно, что поляризационные кривые подчиняются этому уравнению. Значения сопротивления коррозии $R_k = RT/nFi_k$, вычисленные из токов коррозии, показаны в таблице 1. Токи коррозии определялись как токи при $(E - E_k) = 0$ на рис. 3б.

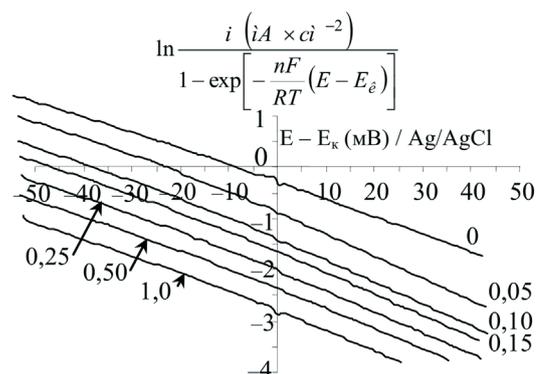


Рис. 3. Потенциодинамические кривые при различных концентрациях ингибитора (числа на кривых, масс %) при небольших отклонениях потенциала от потенциала коррозии E_k : а) – в координатах i_k от E_k ; в координатах уравнения (2)

Таблица 1. Сопротивление коррозии при различной концентрации ингибитора (поляризация ± 50 мВ относительно E_k)

C (масс %)	0	0,05	0,10	0,15	0,25	0,50	1,00
i_k (мА×см ⁻²)	0,74	0,42	0,23	0,18	0,13	0,089	0,058
R_k (Ом×см ²)	17,4	30,9	54,9	70,2	100	144	221

На рис. 4 показаны годографы импеданса при различных концентрациях ингибитора. Видно, что величина сопротивления электролита R_Ω пренебрежимо мала в исследуемых растворах. Анализ кривых показал, что полуокружность соответствует эквивалентной цепи, включающей два сопротивления и один элемент с постоянным сдвигом фаз (CPE), как показано на рис 5. Импеданс CPE [20]:

$$Z(CPE) = A^{-1}(i\omega)^{-n},$$

где A – коэффициент пропорциональности, ω – круговая частота (рад/с), $i = \sqrt{-1}$ и n – экспоненциальный фактор, определяющий величину и направление сдвига фаз. Последний определяется неомогенностью электродной поверхности, т.е. ее шероховатостью [21].

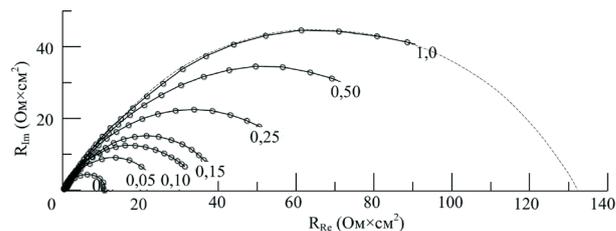


Рис. 4. Годографы импеданса при различных концентрациях ингибитора (числа на кривых, масс %). Точки – экспериментальные данные, пунктир – соответствие с эквивалентной схемой (рис. 5) и таблицей 2

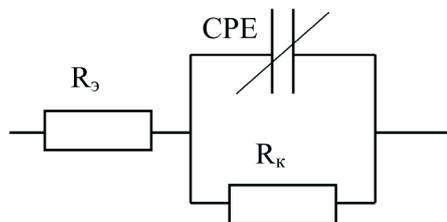


Рис. 5. Эквивалентная схема коррозионного процесса: R_Ω – сопротивление электролита; R_k – коррозионное сопротивление; CPE – элемент с постоянным сдвигом фаз

Экспериментальные результаты хорошо соответствуют указанной модели и эквивалентной схеме. Для примера на рис. 3 приведен расчетный годограф импеданса при концентрации ингибитора 1 масс %. Результаты аппроксимации экспериментальных результатов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Сопротивление коррозии при различной концентрации ингибитора по импедансным измерениям

C (масс %)	0	0,05	0,10	0,15	0,25	0,50	1,00
R_k (Ом \times см ²)	10,0	23,6	35,3	40,0	58,9	86,4	133,5
$A \times 10^3$ (с ⁿ \times Ом ⁻¹ \times см ⁻¹)	6,53	5,80	5,71	5,22	5,04	4,34	3,65
n	0,88	0,84	0,84	0,82	0,81	0,79	0,77

Из таблиц 1 и 2 следует, что величины сопротивления коррозии из поляризационных и импедансных измерений достаточно близки.

Поляризационные сопротивления были использованы для вычисления эффективности ингибирования

$$\eta(\%) = \frac{R_{k(inh)} - R_k}{R_{k(inh)}} \times 100,$$

где R_k – поляризационное сопротивление без ингибитора и $R_{k(inh)}$ – поляризационное сопротивление в присутствии ингибитора. На рис. 6 приведена концентрационная зависимость η , вычисленная по данным таблиц 1 и 2. Из рисунка следует, что величина степени защитного действия ингибитора дает величину около 92 – 93% при концентрации ингибитора около 1 масс.%.

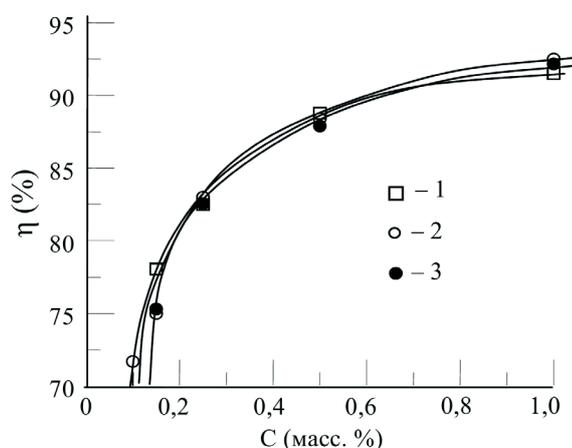


Рис. 6. Эффективность ингибирования при различных концентрациях ингибитора: 1 – потенциодинамические измерения при небольших отклонениях потенциала от E_k ; 2 – импедансные измерения

ВЫВОДЫ

1. Модификация исходного масла ПОД путем конденсации с формалином и последующего аминирования, приводящая к увеличению молекулярной массы активного компонента ингибитора и замене функциональной группы C=O на группы C–NH₂ или C=NH₂, существенно повышает эффективность ингибирования получившейся АмХ-смолой.

2. АмХ – смола, полученная на основе отходов производства капролактама, является эффективным ингибитором коррозии стали в высококонцентрированных растворах соляной кислоты с величиной защитного эффекта 92 – 93% при концентрации ингибитора около 1 масс.%.

3. АмХ – смола в соляной кислоте является ингибитором преимущественно анодного действия.

4. Коррозионный процесс моделируется параллельной цепью СРЕ и последовательно соединенными коррозионным сопротивлением и сопротивлением раствора.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (№ 14.В37.21.2040).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. Киев: Техника. 1981. – 181 с.
2. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. М.: Металлургия, 1986. 175 с.
3. Григорьев В.П., Экилик В.В. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии. Ростов: Ростовский гос. Ун-т, 1978. 184 с.
4. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия. 1986. 144 с.
5. El Mehdi B., Mernari B., Traisnel M., Bentiss F., Lagrenee M. // Mater. Chem. Phys. 2002. V.77. № 2. P. 489 – 496 с.
6. Bentiss F., Lagrenee M., Traisnel M., Hornez J.C. // Corros. Sci. 1999. V. 41. № 4. P. 789 – 803.
7. Bentiss F., Traisnel M., Vezin H., Lagrenee M. // Corros. Sci. 2003. V.45. № 2. P. 371 – 380 с.
8. Emregul K.C., Hayvali M. // Corros. Sci. 2006. V.48. № 4. P. 797 – 812.
9. Amar H., Tounsi A., Makayssi A., Derja A., Benzakour J., Outzourhit A. // Corros. Sci. 2007. V. 49. № 7. P. 2936 – 2945.
10. Остапенко Г.И., Глухов П.А., Садивский С.Я. // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 12. С. 16 – 22.
11. Ostapenko G., Gloukhov P., Pisareva V., Sadvivskiy S., Sabitov S. В сборнике: ECS Transactions Corrosion (General) – 213th ECS Meeting. Сеп. “ECS Transactions – Corrosion (General) – 213th ECS Meeting” sponsors: Corrosion. Phoenix, AZ, 2008. С. 33–39.
12. Ostapenko G., Gloukhov P., Pisareva V., Sadvivskiy S., Sabitov S. В сборнике: 213th ECS meeting Abstracts 2008 213th ECS Meeting Abstracts 2008. Сеп. “213th ECS Meeting Abstracts 2008” Phoenix, AZ, 2008. – С. 591.
13. Ostapenko G., Gloukhov P., Sadvivskiy S. В сборнике: ECS Transactions Corrosion General Session – 215th ECS Meeting. Сеп. “Corrosion (General) – 215th ECS Meeting” sponsors: Corrosion. San Francisco, CA, 2009. – С. 47–54.
14. Ostapenko G.I., Gloukhov P.A., Sadvivskiy S.Ya. В сборнике: European Corrosion Congress 2010 – EUROCORR 2010 Moscow, 2010. С. 1384 – 1389.
15. Моисеева Л.С. Разработка научных принципов защиты металлов от углекислотной коррозии ингибиторными композициями. Дисс. на соиск. уч. степени докт. хим. наук. М., 1996.
16. Светозарский С.В., Зильберман Е.Н. // Успехи химии, 1970. Т.39, № 7. С. 1173 – 1189.
17. Овчинников В. И., Ручинский В.Р. Производство капролактама. М.: Химия, 1977. 264 с.
18. Практикум по физической химии. Под ред. Горбачева С.В., М.: Высшая школа, 1963. 554 с.
19. Кузнецов В.Е., Довгу С.М., Бударина Л.А. и др. Практикум по химии и физике полимеров. М.: Химия, 1977. 256 с.
20. Popova A., Christov M., Vasilev A. // Corros. Sci. 2007. V.49. 38. P.3290 – 3302.
21. Lebrini M., Lagrenee M., Vezin H., Traisnel M., Bentiss F. // Corros. Sci. 2007. V. 49. № 5. P. 2254 – 2269.

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PRODUCT OF CYCLOHEXANON
CONDENSATION AND AMINATION AS CORROSION INHIBITOR IN ACIDIC MEDIA**

© 2012

G. Ostapenko, Doctor of chemistry, Professor of the chair "Chemistry & Chemical Technologies"
P. Glukhov, Master of Science, Assistant lecturer of the chair "Chemistry & Chemical Technologies"
Togliatti State University, Togliatti (Russia)
A. Bunev, Student, *Mendeleev University of Chemical Technology of Russia*
S. Sadivskiy, Head technologist
Joint-Stock Company KuibyshevAzot, Togliatti (Russia)
N. Lytkin, Post-graduate student of the chair «Ecology, technologies of electrochemical manufactures and the savings of resources»
South Russia State Technical University (Novocherkassk Polytechnic Institute), Novocherkassk (Russia)
M. Mityagina, Teacher of the chair "Applied hydromechanics"
A. Orazov, Teacher of the chair "Applied hydromechanics"
Ufa State Aviation Technical University

Keywords: carbon steel, acid corrosion, inhibition, polarization, impedance spectroscopy.

Annotation: The inhibiting composition for strong-acidic mediums is synthesized at condensation of POD-oil (Product of Oxidizing and Dehydrogenation), which is the waste of caprolactam production, with formalin at the presence of the alkaline catalytic agent and under the amination of the condensation product. This composition is used as carbon steel inhibitor in 20 % hydrochloric acid solution. The inhibition efficiency reaches 92 – 93% at inhibitor concentration of 1 mass%.

УДК 620.197.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИМЕРА ЦИКЛОГЕКСАНОНА КАК ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА НА ГРАНИЦЕ ВОЗДУХ – СОЛЯНОКИСЛЫЙ РАСТВОР

© 2012

Г.И. Остапенко, доктор химических наук, профессор кафедры «Химия и химические технологии»
П.А. Глухов, кандидат химических наук, ассистент кафедры «Химия и химические технологии»
Институт химии и инженерной экологии, Тольяттинский государственный университет (Россия)
А.С. Бунев, студент, *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (Россия)*
Е.Ю. Горовая, ассистент кафедры «Экология, технология электрохимических производств и ресурсосбережение», *Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт) (Россия)*
Н.В. Горшков, научный сотрудник лаборатории «Ионика твердого тела»
Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А. (Россия)
Е.В. Плеханова, кандидат химических наук, ассистент кафедры «Электрохимия»
Южный федеральный университет (Россия)

Ключевые слова: Димер циклогексанона, поверхностно-активное вещество, адсорбция.

Аннотация: Отходы производства капролактама (масло ПОД) исследованы как ингибитор коррозии сталей в 20% соляной кислоте методом электрохимического импеданса. Ингибитор исследован также в качестве поверхностно-активного вещества на границе солянокислый раствор – воздух методом П.А. Ребиндера. Показано, что на границах раствор – сталь и раствор – воздух имеет место ленгмюровская адсорбция. Величины константы адсорбции составляют $(2,2 \pm 0,5) \times 10^2$ л/моль и $(2,4 \pm 0,5) \times 10^2$ л/моль соответственно. Свободная энергия адсорбции в обоих случаях составляет $(-23,0 \pm 0,5)$ кДж×моль⁻¹. Близость величин констант адсорбции и совпадение свободных энергий адсорбции позволяет сделать вывод, что адсорбция ингибитора на обеих границах в основном определяется физическим взаимодействием молекул ингибитора с молекулами компонентов раствора.