

Защита металлов от коррозии композициями на основе аминов и ортофосфорной кислоты

Химия и химическая технология

Сулейманова С.С.

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева НАНА

E-mail: sss-seva@mail.ru

Взаимодействием триглицеридов подсолнечного масла с диэтаноломином получен диэтилоламид. Затем, с участием ортофосфорной кислоты получен диэтилоламидофосфат. При взаимодействии диэтилоламидофосфата с этаноламином и этиламином получены этаноламинные и этиламинные комплексные соли, проявляющие высокую защиту как консервационные жидкости в трех средах: в морской воде, в гидрокамере Г-4 и в растворе H_2SO_4 .

Ключевые слова: подсолнечное масло, этаноламины, этиламины, диэтилоламидофосфат, комплексные соли, консервационные жидкости.

Введение

Одним из самых распространенных видов разрушений металлических изделий (технологические трубопроводы, сельскохозяйственная техника, стальные мосты и т.д.) является атмосферная коррозия. В связи с этим во многих промышленно-развитых странах, уделяется большое внимание защите металлических изделий в условиях атмосферной коррозии [1]. Среди атмосферных газообразных загрязняющих веществ выделяется диоксид серы, который растворяется в воде и при окислении в дальнейшем образует серную кислоту (H_2SO_4), разъедающую углеродистую сталь. Другие атмосферные загрязнители, которые вызывают атмосферную коррозию, включают в себя NO_2 , хлористый и фтористый водород [2]. Следовательно, значения критической влажности для различных загрязняющих веществ различны, например, значение для диоксида серы составляет приблизительно 60% [3]. В целом, сочетание высокой влажности, высокой температуры и промышленных загрязняющих веществ в атмосфере увеличивают скорость коррозии [4].

Постановка задачи

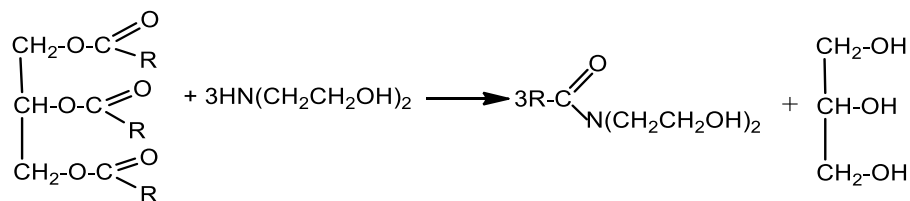
Решением этой проблемы является применение высокоэффективных ингибиторов против коррозии трубопроводов в нефтегазодобывающей промышленности [5]. В качестве высокоэффективных ингибиторов используются композиции ряда веществ или индивидуальные соединения, способствующие резкому снижению коррозионных потерь металла в агрессивных условиях, связанных с присутствием в этих технологических средах, помимо солей, агрессивных газов (сероводород, углекислый газ, кислород) [6].

Решение задачи

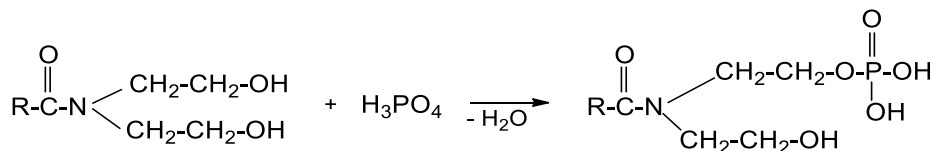
В данной работе взаимодействием триглицеридов подсолнечного масла с диэтаноломином (ДЭА) получен диэтилоламид. Затем, с участием ортофосфорной кислоты получены диэтилоламидофосфаты. Далее, реакцией диэтилоламидофосфата с моноэтаноломином

(МЭА), (ДЭА), триэтаноломином (ТЭА), диэтиламином (ДЭТА) и триэтиламином (ТЭТА) получены этаноламинные и этиламинные соли [7].

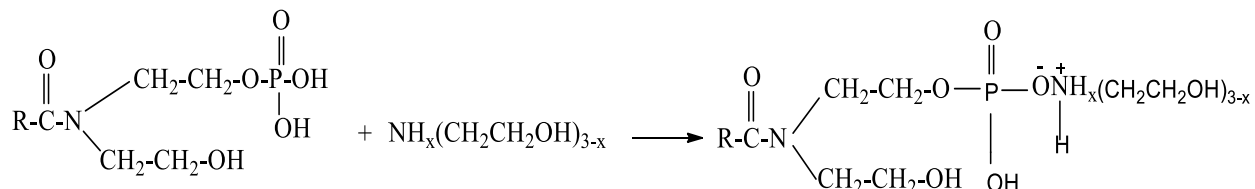
1. Реакция триглицеридов растительных масел с ДЭА



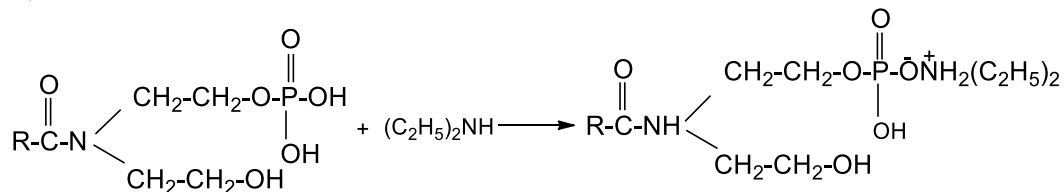
2. Реакция диэтилоламида с ортофосфорной кислотой



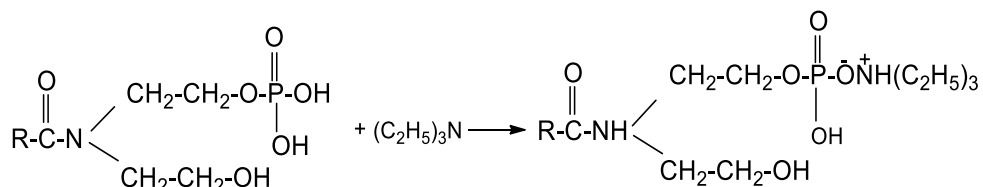
Взаимодействием диэтилоламинофосфата с МЭА, ДЭА, ТЭА, ДЭТА и ТЭТА-ном при мольном соотношении 1:1 получены комплексные соли:



где $x = 0, 1$ или 2 .



ДЭТА-ная соль



ТЭТА-ная соль

Для защиты металлических изделий широко применяются консервационные материалы на масляной основе. В качестве растворителя применяются свежие и отработанные нефтяные масла, которые проявляют загущающий, ингибирующий, солубилизирующий и другие эффекты. В большинстве работ по атмосферной коррозии в основном, применялись такие масла, как:

- Автотракторное масло – АК-15
- Турбинные масла – Т-22, Т-30 и Т-46
- Трансформаторные масла Т-1500-45 и др.
- Вакуумное масло – ВМ-4
- Промышленные масла – И-12А, И-20А, И-40А.

Изучены физико-химические свойства перечисленных масел и выбраны масла с параметрами, отвечающими особым требованиям. По этим результатам можно сделать вывод, что предпочтительно применять в качестве среды для консервационных масел турбинное масло Т-30, нормативы которого известны по ГОСТ-у 32-74. Определены физико-химические свойства турбинных масел (табл. 1).

Таблица 1. Физико-химические свойства турбинных масел Т-22, Т-30, Т-46

Показатели	Т – 22		Т – 30		Т – 46	
	Норма	Фактич.	Норма	Фактич.	Норма	Фактич.
Кинематическая вязкость, мм ² /сек, 20 ⁰ С	20 – 23	22	28-32	29	44-48	46
Коэффициент кислотности, мг КОН/г,	0.2	0.2	0.2	0.18	0.2	0.21
Температура сгорания °С,	180	184	180	187	195	201
Т заст., °С	-15	-17	-10	-10	-10	-10
Продолжительность антикоррозийных свойств стали, 3 часа, при 100°С	Продол.	Продол.	Продол.	Продол.	Продол.	Продол.

Приготовлены 3, 7 и 10%-ные растворы МЭА-, ДЭА-, ТЭА-, ДЭТА- и ТЭТА-ных комплексных солей диэтилоламинофосфатов кислотной фракции подсолнечного масла (при мольном соотношении 1:1) в среде масла Т-30. Они испытаны как консервационные жидкости в 3-х средах: в гидрокамере «Г-4», в морской воде и в 0,001%-ном растворе H₂SO₄. Исследованы сперва в качестве консервационных жидкостей диэтилоламинофосфаты на основе подсолнечного масла в среде масла Т-30 (табл.2).

Таблица 2. Результаты исследования диэтилоламинофосфатов кислотной фракции подсолнечного масла как консервационных жидкостей

Образцы ингибиторов	Содержание ингибиторов в масле Т-30, %-масс	в гидрокамере «Г-4», (в сутках)	в морской воде	в 0,001%-ном растворе H ₂ SO ₄
Фосфат на базе подсолнечного масла	20	50	27	25
	50	63	35	33
	100	80	40	38

Из табл.2 видно, что содержание диэтилоламинофосфата кислотной фракции подсолнечного масла в гидрокамере «Г-4» от 50 до 80 дней, в морской воде – от 27 до 40 дней, а в 0.001%-ном растворе H₂SO₄ – от 25 до 38 дней.

Также испытаны как консервационные жидкости этаноламинные соли (при мольном соотношении 1:1) на основе подсолнечного масла в среде масла Т-30 (табл.3).

Таблица 3. Результаты исследования комплексов (полученные при мольном соотношении 1:1) как консервационные жидкости

Образцы ингибиторов	Содержание ингибиторов в масле Т-30, %-масс	в гидрокамере «Г-4», (в сутках)	в морской воде	в 0.001%-ном растворе H ₂ SO ₄
МЭА-ная соль на базе подсолнечного масла	3%	116	89	88
	7%	125	94	93
	10%	175	104	103
ДЭА-ная соль на базе подсолнечного масла	3%	132	93	92
	7%	140	97	96
	10%	185	106	105
ТЭА-ная соль на базе подсолнечного масла	3%	136	95	94
	7%	152	99	98
	10%	191	109	108

Из табл.3 видно, что из этаноламинных солей диэтилоламинофосфата кислотной фракции подсолнечного масла высокий защитный эффект показывает ТЭА-ная соль на основе подсолнечного масла. Сравнивая МЭА-, ДЭА- и ТЭА-ные соли диэтилоламинофосфата кислотной фракции подсолнечного масла видно, что МЭА-ная соль при мольном

соотношении 1:1 в гидрокамере «Г-4» 3, 7, и 10%-ные растворы показывают защитный эффект от 116 до 175 дней, в морской воде – от 89 до 104 дней, а в 0,001%-ном растворе H₂SO₄ – защитный эффект от 88 до 103 дней. Это ниже, чем у ДЭА-ной соли в гидрокамере «Г-4», где 3, 7 и 10%-ные растворы показывают защитный эффект от 132 до 185 дней, в морской воде – от 93 до 106 дней, а в 0,001%-ном растворе H₂SO₄ – от 92 до 105 дней. Это, в свою очередь, ниже, чем у ТЭА-ной соли в гидрокамере «Г-4», где 3, 7 и 10%-ные растворы показывают защитный эффект от 136 до 191 дней, в морской воде – от 95 до 109 дней, а в 0,001%-ном растворе H₂SO₄ – от 94 до 108 дней.

Таблица 4. Результаты исследования комплексов как консервационные жидкости при мольном соотношении 1:1

Образцы ингибиторов	Содержание ингибиторов в масле Т-30, %-масс	в гидрокамере «Г-4», (в сутках)	в морской воде	в 0.001%-ном растворе H ₂ SO ₄
ДЭА-ная соль на базе подсолнечного масла	3%	76	32	30
	7%	81	40	38
	10%	90	49	48
ТЭА-ная соль на базе подсолнечного масла	3%	78	35	33
	7%	90	46	45
	10%	95	51	49

ДЭА- и ТЭА-ные соли (при мольном соотношении 1:1) на основе подсолнечного масла испытаны как консервационные жидкости в среде масла Т-30 (табл.4).

Из табл.4 видно, что среди ДЭА- и ТЭА-ных комплексных солей диэтилоламинодифосфата кислотной фракции подсолнечного масла высокий защитный эффект показывает триэтиламинная соль диэтилоламинодифосфата кислотной фракции подсолнечного масла в среде масла Т-30. ДЭА-ная соль на основе подсолнечного масла в гидрокамере «Г-4» длительность защиты 3, 7 и 10%-ных растворов от 76 до 90 дней, в морской воде – от 32 до 49 дней, а в 0.001%-ном растворе H₂SO₄ – от 30 до 48 дней, а ТЭА-ная соль в гидрокамере «Г-4» длительность защиты 3, 7 и 10%-ных растворов от 78 до 95 дней, в морской воде – от 35 до 51 дней, а в 0.001%-ном растворе H₂SO₄ – от 33 до 49 дней.

Из результатов видно, что этаноламинные соли показывают более высокий защитный эффект по сравнению с этиламинными солями. Защитный эффект увеличивается не только с увеличением концентрации ингибитора.

Структура синтезированных соединений идентифицированы с помощью ИК-спектроскопии. На рисунке показан ИК-спектр ТЭА-ной соли диэтилоламинодифосфата кислотной фракции подсолнечного масла.

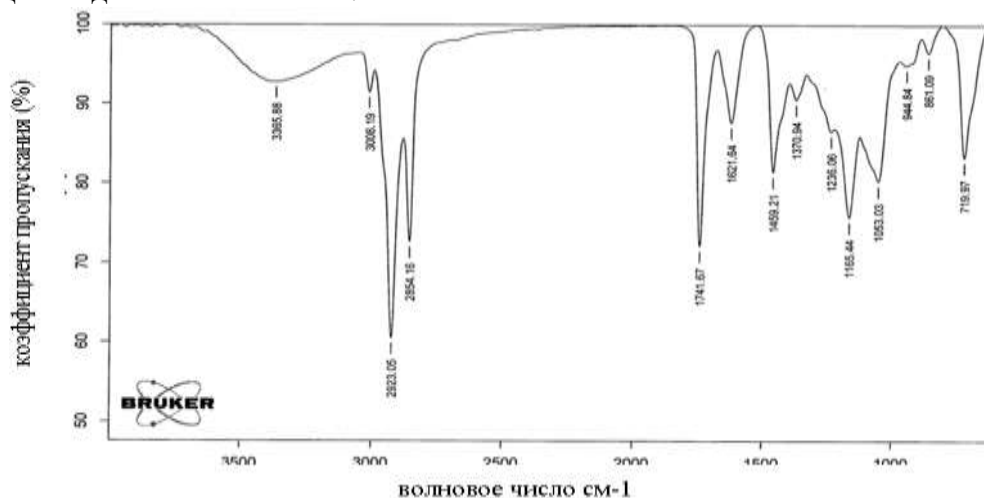


Рисунок. ИК-спектр ТЭА-ной соли диэтилоламинодифосфата кислотной фракции подсолнечного масла

Из рисунка видно, что в спектре ТЭА-ной соли диэтилоламинофосфата кислотной фракции подсолнечного масла наблюдаются следующие полосы поглощения:

- маятниковых (719 см^{-1}) колебаний С-Н связи CH_2 групп;
- валентных ($861, 944, 1053$ и 1165 см^{-1}) колебаний - С-N связи;
- деформационных (1459 см^{-1}) колебаний С-Н связи CH_2 групп, находящихся по соседству с $=\text{N}-\text{C}=\text{O}$ группой;
- валентных (944 см^{-1}) колебаний Р=О связи;
- валентных (1621 см^{-1}) колебаний N-H связи;
- валентных (3008 см^{-1}) колебаний С=С связи.

Структура синтезированного комплекса определена с помощью ИК-спектроскопии.

Заклучение

1. Взаимодействием триглицеридов подсолнечного масла с ДЭА, затем реакцией с H_3PO_4 получены диэтилоламинофосфаты. Реакцией фосфатов с этаноламинами и этиламинами получены их комплексные соли при мольном соотношении 1:1. Впервые полученные соли исследованы в качестве консервационных жидкостей против атмосферной коррозии и показано, что они обладают высоким защитным эффектом.

2. Идентифицирована структура этаноламинных комплексных солей диэтилоламинофосфатов методом ИК-спектроскопии.

3. Синтезированные диэтилоламинофосфаты и полученные на их основе комплексные соли испытаны как консервационные жидкости в среде масла Т-30. Показано, что более высокий антикоррозионный эффект показывает 10%-ный раствор ТЭА-ной соли на базе подсолнечного масла (191 дней).

Литература

1. Reddy M.S., Venkataraman C. Atmos. Environ. – 2002, 36. – Pp.677-697.
2. Rémazeilles C., Refait P. Corros. // Sci. – 2007, 49. – Pp.844.
3. Михайлов А.А., Панченко Ю.М., Игонин Т.Н. и др. Атмосферная коррозия углеродистой стали: моделирование и картографирование территории Российской Федерации. // Коррозия: материалы, защита. – 2010, № 11. – С.110.
4. Князева Л.Г., Петрашев А.И. и др. Вопросы технологии получения и применения ПООМ для защиты стали от атмосферной коррозии. / Материалы V Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и межфазных границах (ФАГРАН-2010). – Воронеж: Научная книга, 2010. – С.84-89.
5. Князева Л.Г., Прохоренков В.Д. и др. Загрязнение почвы при противокоррозионной защите сельскохозяйственной техники. / Проблемы химии и химической технологии: Материалы докладов X Межрегиональной конференции. – Тамбов: ТГУ им. Г.Р. Державина, 2003. – С.285.
6. Князева Л.Г., Прохоренков В.Д. и др. Растительные масла для противокоррозионной защиты. // Практика противокоррозионной защиты. – 2010, № 2 (52). – С.22-27.

Xülasə

Süleymanova S.S.

Aminlər və ortofosfat turşusu əsasında alınmış kompozisiyalarla metalların korroziyadan mühafizəsi

Günəbaxan yağı triqliseridlərinin dietanolaminlə qarşılıqlı təsirindən dietilolamid sintez edilmiş və ortofosfat turşusunun iştirakı ilə fosfat törəməsi alınmışdır. Fosfat törəməsini neytrallaşdırmaqla müvafiq kompleks duzlar sintez edilmişdir. Dietilolamidofosfatın etanolamin və etilaminlərlə reaksiyasından kompleks duzlar alınmışdır və konservasiya mayesi kimi üç mühitdə – dəniz suyu, “T-4” hidrokamerası və H_2SO_4 məhlulunda sınaqdan keçirilmişdir.

Açar sözlər: günəbaxan yağı, etanolamin, etilamin, dietilolamidofosfat, kompleks duzları, konservasiya mayeləri.

Summary

Suleymanova S.S.

Protection of metals against corrosion by compositions based on amines and orthophosphoric acid

By interaction of triglycerides of sunflower oil with diethanolamine diethylolamide was synthesized. Then, with the participation of phosphoric acid, diethylolamide phosphate was obtained. Ethanolamine and ethylamine complex salts were obtained on the basis of diethylolamide phosphates with ethanolamine and ethylamine, which exhibit high protection as conservation fluids in three conditions: seawater, "T-4" hydrochamber and H₂SO₄ solution.

Keywords: sunflower oil, ethanolamine, ethylamine, diethylolamidophosphate, complex salts, conservation liquids.