

УДК 544.722  
ГРНТИ 31.15.35

## **ВЛИЯНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ И ПИРИДИНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА КОРРОЗИЮ МЕТАЛЛОВ**

**Д.М. Кротова, И.Ю. Егорова**

Тверской государственной университет  
*кафедра органической химии*

Статья посвящена изучению влияния четвертичных аммониевых солей на основе диметиламиноэтанола и пиридиниевой соли на коррозию цветных и черных металлов. Исследованы защитные свойства синтезированных и промышленного КПАВ при защите металлов и сплавов в нейтральных и кислых водных растворах. Показано, что защитные свойства исследованных солей целесообразнее использовать в кислых средах.

**Ключевые слова:** *четвертичные аммониевые и пиридиниевые соли, ингибиторы коррозии металлов.*

Общепринято считать, что в промышленно развитых странах экономический ущерб от коррозии составляет от 2 до 5% от ежегодного валового национального дохода. При удалении отложений солей с внутренней поверхности нефтегазопроводов, водопроводов, теплоэнергетических систем, а также ликвидации окалина с поверхности металлов традиционно применяют различные кислотные составы [1].

Негативный момент при их использовании заключается в интенсивной коррозии контактирующего металлического оборудования. Надежная работа технологического оборудования может быть обеспечена применением ингибиторов коррозии металлов. Этот метод защиты металлических конструкций является наиболее оптимальным и не требует существенных материальных вложений.

Используемые для защиты оборудования ингибиторы коррозии представляют в основном азотсодержащие соединения, способные при адсорбции на поверхности металла образовывать защитный слой. Наибольшее распространение получили: первичные, вторичные, третичные алифатические, замещенные соединения пиридина, хинолина, имидазолина и четвертичные аммониевые соединения, в том числе имеющие в своей структуре различные кислородосодержащие группы.

Кислоты находят широкое применение в самых разнообразных технологических процессах в различных отраслях промышленности: при травлении металлов с целью удаления накипи и других отложений на теплообменной аппаратуре; в атомной промышленности с целью

деактивации оборудования; в нефтяной и газовой промышленности при обработке пластов с целью увеличения отдачи нефти и газа; в ракетной технике в качестве одного из компонентов ракетного топлива; в различных технологических процессах химической и нефтехимической промышленности и т.д.

Используя полезные свойства кислот, следует, однако, позаботиться о том, чтобы они, по возможности, при выполнении своих прямых функций не оказывали коррозионного воздействия на металл и аппаратуру. Эффективным средством для исключения этого нежелательного явления служит применение ингибиторов коррозии, которые, присутствуя в коррозионной системе в достаточной концентрации, уменьшают скорость коррозии без значительного изменения концентрации любого коррозионного реагента. Ингибиторами коррозии могут быть и композиции химических соединений. Содержание ингибиторов в коррозионной среде должно быть небольшим. Действие ингибиторов коррозии обусловлено изменением состояния поверхности металла вследствие адсорбции ингибитора или образования с катионами металла трудно растворимых соединений. Защитные слои, создаваемые ингибиторами коррозии, всегда тоньше наносимых покрытий. Ингибиторы коррозии могут действовать двумя путями: уменьшать площадь активной поверхности или изменять энергию активации коррозионного процесса. Для защиты металлов от коррозии в кислых электролитах применяют чаще всего органические ингибиторы [1].

Из азотсодержащих соединений в качестве ингибиторов находят применение амины, ЧАС, четвертичные соли пиридиновых оснований и др. [2]. Четвертичные аммониевые соединения чаще всего используют для ингибирования коррозии нефтепромыслового и нефтепроводного оборудования. Повышение эффективности действия ингибиторов кислотной коррозии металлов происходит за счет регулирования условий смачивания поверхности оборудования, защищаемого от коррозии и последующей адсорбции ингибиторов на этой поверхности. Кроме того, длинноцепочечные гидрофобные радикалы, ориентированные перпендикулярно к поверхности, создают экранирующий защитный слой и предохраняют поверхность от разрушения [3].

Скорость реального процесса растворения металлов в кислых средах складывается из скоростей растворения по химическому и электрохимическому механизмам. В области катодных потенциалов преобладает химический механизм, в области анодных — электрохимический. Химический механизм обнаружен при растворении железа, хрома, никеля, алюминия, хромистых сталей в растворах различных кислот. Обычно при введении ингибитора наблюдается снижение скорости растворения металла, изменение физических и

химических свойств поверхности. Данные изменения являются результатом адсорбции ингибитора на поверхности металла. Последующее влияние адсорбции молекул ингибитора сводится к изменению кинетики парциальных электрохимических реакций.

Существует параллелизм в изменении ингибирующей способности органических соединений и их адсорбируемости. С увеличением степени заполнения поверхности металла ингибитором их ингибирующее действие возрастает. Информацию о механизме адсорбции, природе сил и связей, удерживающих адсорбированные молекулы на поверхности металла, можно получить, исследуя изотермы адсорбции КПАВ [4].

Скорость адсорбции ингибиторов в значительной мере определяет их эффективность, так как время формирования защитных пленок на поверхности позволяет установить оптимальную концентрацию ингибитора для быстрой и эффективной защиты корродирующего металла.

Целью представленного исследования являлось получение четвертичных аммониевых солей на основе диметиламиноэтанола, с последующим изучением влияния промышленной и синтезированных солей на коррозию цветных и черных металлов [5].

На первоначальном этапе были синтезированы додецилдиметил-(2-оксиэтил)аммония хлорид  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]^+\text{Cl}^-$  и ундецил-карбонилоксиэтилтриметиламмония иодид  $[(\text{CH}_3)_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{C}_{11}\text{H}_{23}]^+\text{I}^-$ . Полученные соли и промышленный образец додецилоксикарбонилметилпиридиния хлорида  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_{12}\text{H}_{25}]^+\text{Cl}^-$  многократно перекристаллизовывали до постоянной температуры плавления.

Исследования на втором этапе проводили с помощью коррозиметра «Эксперт-004» на образцах: сталь(20), чугун 2(СЧ20), алюминий (АЛ9), медь (М1), латунь (Л63), припой (ПОССУ 40-2). Прибор снимает значения поляризационного сопротивления каждые 30 минут, и по изменению поляризационного сопротивления на металле в сравнении с первым измерением можно судить о процессе коррозии на образцах.

Для проведения испытаний готовились растворы 0,5; 1,0; 1,5% и 2,0% исследуемых ЧАС в дистиллированной воде. Проводилось одно испытание на дистиллированной воде без добавления ЧАС. Образцы металла зачищались мелкой наждачной бумагой и протирались спиртом. Испытание проводили при температуре  $90 \pm 1^\circ\text{C}$  в течение 24 часов. По полученным данным был рассчитан защитный эффект испытуемых веществ по формуле:

$$\gamma = K_1/K_2,$$

где  $K_1$ ,  $K_2$  – скорость коррозии металла в среде без ингибитора и с ним. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Защитный эффект КПАВ в нейтральной среде

Название КПАВ	Сплав	Массовая доля вещества в растворе, %			
		0,5	1	1,5	2
Додецилацетилпиридиний хлорид	сталь(20)	0,55	0,66	0,78	<b>1,43</b>
	чугун (СЧ20)	0,34	0,36	0,38	0,66
	алюминий (АЛ9)	0,43	0,30	0,49	0,21
	медь (М1)	0,22	0,24	0,33	0,32
	латунь (Л63)	0,16	0,14	0,21	0,14
	припой (ПОССУ 40-2)	0,07	0,07	0,07	0,08
Додецилдиметил(2-оксиэтил)аммония хлорид	сталь(20)	0,94	<b>1,05</b>	<b>1,21</b>	<b>1,25</b>
	чугун (СЧ20)	0,48	0,51	0,57	0,60
	алюминий (АЛ9)	0,39	0,37	0,38	0,31
	медь (М1)	0,30	0,33	0,36	0,33
	латунь (Л63)	0,18	0,18	0,19	0,17
	припой (ПОССУ 40-2)	0,08	0,08	0,08	0,08
Додецилкарбонилоксиэтилтриметиламмония иодид	сталь(20)	0,58	0,69	<b>1,26</b>	<b>1,48</b>
	чугун (СЧ20)	0,30	0,40	0,34	0,29
	алюминий (АЛ9)	0,38	0,34	0,55	0,24
	медь (М1)	0,38	0,36	0,37	0,34
	латунь (Л63)	0,14	0,32	0,35	0,32
	припой (ПОССУ 40-2)	0,06	0,06	0,19	0,17

Из данных, представленных в табл. 1, видно, что в нейтральной среде защитный эффект изучаемых солей проявляется слабо, их использование в качестве ингибиторов коррозии цветных металлов нецелесообразно. Только для стали (20) значение защитного эффекта оказалось несколько выше 1, что говорит о способности исследуемых солей ингибировать процессы коррозии (в нейтральной среде).

Из литературных источников известно, что четвертичные аммониевые соли используются в качестве ингибиторов коррозии в растворах кислот и наиболее эффективны для цинка, железа, стали, алюминия. Также указано, что для свинца, кадмия, олова катионные ингибиторы не используются.

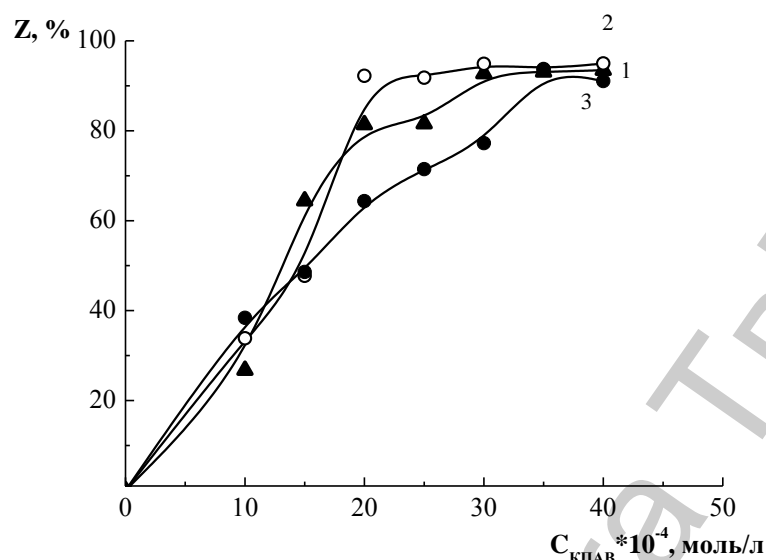
Проведено исследование защитного эффекта четвертичных солей в растворе 0,05 н. серной кислоты  $H_2SO_4$ . Для испытаний готовились растворы 0,5; 1,0; 1,5% и 2,0%-ных концентраций исследуемых ЧАС в 0,05 н. растворе  $H_2SO_4$ . Проводилось одно испытание в растворе 0,05 н.  $H_2SO_4$  без добавления ЧАС. Образцы металла зачищались мелкой наждачной бумагой и протирались спиртом. Испытание проводили при

температуре  $90 \pm 1^\circ\text{C}$  в течении 24 часов. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

Таблица 2  
Защитный эффект КПАВ в 0,05 н. растворе серной кислоты

Название КПАВ	Сплав	Массовая доля КПАВ в растворе, %			
		0,5	1	1,5	2
Додецилацетил-пиридиний хлорид	сталь(20)	<b>1,11</b>	<b>1,05</b>	<b>1,20</b>	<b>2,40</b>
	чугун (СЧ20)	0,64	0,97	<b>1,00</b>	<b>1,11</b>
	алюминий (АЛ9)	0,87	0,31	0,28	0,33
	медь (М1)	0,58	0,93	<b>1,12</b>	<b>1,20</b>
	латунь (Л63)	0,80	<b>1,43</b>	<b>2,16</b>	<b>1,54</b>
	припой (ПОССУ 40-2)	0,56	0,59	0,76	0,74
Додецилдиметил(2-оксиэтил)-аммония хлорид	сталь(20)	<b>6,06</b>	<b>6,14</b>	<b>6,23</b>	<b>6,52</b>
	чугун (СЧ20)	<b>1,61</b>	<b>1,65</b>	<b>1,68</b>	<b>1,76</b>
	алюминий (АЛ9)	0,87	<b>1,31</b>	<b>1,23</b>	<b>1,24</b>
	медь (М1)	0,82	0,83	0,88	0,82
	латунь (Л63)	<b>1,12</b>	<b>1,16</b>	<b>1,21</b>	<b>1,87</b>
	припой (ПОССУ 40-2)	0,55	0,64	0,76	0,58
Додецилкарбонилоксиэтил-триметиламмония иодид	сталь(20)	<b>6,18</b>	<b>10,2</b>	<b>12,11</b>	<b>16,02</b>
	чугун (СЧ20)	<b>2,15</b>	<b>2,04</b>	<b>2,57</b>	<b>2,57</b>
	алюминий (АЛ9)	<b>1,02</b>	<b>1,07</b>	<b>1,18</b>	<b>1,36</b>
	медь (М1)	0,61	0,72	0,86	0,81
	латунь (Л63)	<b>1,24</b>	<b>1,46</b>	<b>3,12</b>	<b>3,03</b>
	припой (ПОССУ 40-2)	0,55	0,63	0,61	0,52

Из полученных данных следует, что исследованные соли ингибируют кислотную коррозию стали (20), чугуна (СЧ), алюминия (АЛ9) и латуни (л63). Наибольший ингибирующий эффект проявляется на образце стали (20). В связи с этим были проведены испытания с использованием образцов разных типов сталей в 10%-ном растворе серной кислоты в присутствии исследуемых КПАВ. Данные представлены на рисунке. Как видно из данных, представленных на рисунке, высокий ингибирующий эффект проявляют все соли в области низких концентраций ( $2-3 \cdot 10^{-5}$  моль/л).



Зависимость ингибирующей способности от концентрации КПАВ в 10%-ном растворе  $H_2SO_4$ : 1 –  $[(CH_3)_2C_{12}H_{25}NC_2H_4OH]^+Cl^-$ ; 2 –  $[(CH_3)_3NC_2H_4OC(O)C_{11}H_{23}]^+Cl^-$ ; 3 –  $[C_3H_3NCH_2C(O)OC_{12}H_{25}]^+Cl^-$

Однако наибольшим защитным эффектом обладает ундецилкарбонилоксиэтил-триметиламмония иодид, что, возможно, связано с высокой поверхностной активностью образующегося при гидролизе катиона. В связи с чем ингибирующие свойства исследованных солей целесообразно использовать при защите металлов и сплавов от кислотной коррозии.

#### Список литературы

1. Петров Н.А. Синтез анионных и катионных ПАВ для применения в нефтяной промышленности: учеб. пособие / УГНТУ. Уфа, 2008 – 120 с.
2. ПАВ: синтез, свойства, анализ, применение / Кр. Ланге; под науч. ред. Л.П. Зайченко. СПб.: Профессия, 2007. 240 с.
3. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение: учеб. пособие для вузов / А.А. Абрамзон, Л.П. Зайченко, С.И. Файнгольд; под ред. А.А. Абрамзона. Л.: Химия, 1988 200 с.
4. Алцыбеева А.И., Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов: справочник. М.: Химия, 1968. 382 с.
5. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. М.: Металлургия, 1986. 247 с.

## **EFFECT OF QUATERNARY AMMONIUM AND PYRIDINIUM SALTS CORROSION OF METALS**

D.M. Krotova, I.U. Egorova

Tver State University  
*Department of Organic Chemistry*

The paper studies the influence of quaternary ammonium salts on the basis of dimethylaminoethanol and pyridinium salt corrosion of nonferrous and ferrous metals. Investigated the protective properties of the synthesized cationic surfactants in industrial and protection of metals and alloys in neutral and acidic aqueous solutions. It is shown that the protective properties of the investigated salts should be used in acidic environments.

**Keywords:** *quaternary ammonium and pyridinium salts, corrosion inhibitors.*

*Об авторах*

ЕГОРОВА Ирина Юрьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: Irina.Egorova@tversu.ru

КРОТОВА Дарья Михайловна – студентка 2 курса магистратуры химико-технологического факультета Тверского государственного университета