

УДК 620.197.3

АДСОРБЦІЯ ГАЛОГЕН ЗАМІЩЕНИХ ІНДАЗОЛУ НА ЗАЛІЗНОМУ ЕЛЕКТРОДІ ТА ЇХ ІНГІБУЮЧА ДІЯ В СІРКОВОДЕНЬВМІСНИХ РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

д.т.н., проф. В.Х. Волошин, к.т.н., доц. В.С. Скопенко, В.В. Волошина

Придніпровська державна академія будівництва та архітектури

Проблема. Україна має потенційно найбільший запас нафти і природного газу всієї нашої планети. Донедавна вважалося, що найбільші запаси нафти і газу зосереджені в басейні Перської затоки та Каспійського моря. Оскільки шельф Чорного моря є тією ж геологічною структурою, що і Перська затока і Каспійське море, то логічно припустити, що в шельфі Чорного моря, яке є тією ж геологічною структурою, мають бути ті ж корисні копалини і в тій же кількості.

Чорне море заповнене сірководнем від дна до глибини 50-200 метрів. Через чисельні тріщини дна моря сірководень заповнює воду, загрожує вийти на поверхню води і спричинити небезпечну екологічну катастрофу.

Для захисту магістральних трубопроводів для транспортування сірководеньвмісних нафти і газу, необхідно розробляти нові інгібітори, придатні для захисту цих трубопроводів.

Актуальність. Адсорбція органічних речовин на електродах приводе до істотної зміни кінетики електрохімічної корозії метала. Для дослідження кінетики електродних процесів, які протікають в умовах адсорбції на електроді органічних поверхнево-активних речовин (ПАР), необхідно враховувати ступінь заповнення поверхні електрода адсорбатом, визначити орієнтацію адсорбованих частинок є актуальною. Визначення параметрів адсорбції ПАР проводилось виходячи із запропонованої проф. Б.Б. Дамаскіним «Узагальненої моделі поверхневого шару». Адсорбційні параметри ПАР і адсорбційну ізотерму, а також стандартну вільну енергію адсорбції при заданому ступеню заповнення (ΔG^0_G) отримували при потенціалі адсорбцій ($E_{адс}$). Властивості границі

твердий електрод (Fe) – електроліт ($2 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \text{H}_2\text{S}$) досліджу-

вали методом вимірювання імпедансу цієї границі компенсаційним методом. Корозійні дослідження проводили згідно єдиної системи захисту від корозії і старіння (ГОСТ 9.905-82. СТС ЕВ-3283-81, ГОСТ 2742-87, МЭК 426-73). Інгібітори корозії металів в водно-нафтових середовищах досліджувались згідно методів захисної здатності ГОСТ 9.506-78 СТСЕВ 5733-86, в газовій промисловості згідно ОСЕ-51. Ефективність інгібіторного захисту від втрати пластичності сталі в кислих сірководеньвмісних рідинах визначали шляхом зменшення кількості згинань до повного зламування круглих зразків, а від наводнення на металевих зразках контактуючих з електропровідною рідиною з інгібітором і без нього методом вакуумнагріву.

Досліджуваним електродом застосовували залізо зонкої плавки ($\text{Fe}_{3\text{П}}$). Його зачищали до дзеркального блиску, поляризували струмом постійної сили при сталому потенціалі (E_c), потім подавали слабкий сигнал змінного струму

($I_{3,c}$) ы вимірювали його імпеданс. Опір електроліту проводили в атмосфері очищеного водню в термостатованій чарівниці (комірці) при $25\pm 90^\circ$ С. Загальна методика отримання інгібіторів описана в роботі [1].

Установлено, що на кривій залежності ємнісної складової імпедансу ($C_{п.ш}$) від потенціалу ($E_{н.з.}$) нульового заряду спостерігається зростання кривої ємності: в анодній області пов'язаної, в основному, з іонізацією металу, а в катодній – з електрохімічним процесом виділення іонів водню. Лише на дуже невеликому участку, в першому наближенні, вимірювання ємнісна компонента імпедансу (C_i) наближається до диференційної ємності подвійного електричного шару ($C_{п.ш}$). Мінімальне значення ємності подвійного шару, згідно теорії Гуї-Штерна, має місце в точці нульового заряду ($E_{\delta=0,Fe} = -0,35$ В (н.в.е)), знаходяться в доброму узгодженні з даними отриманими методом перехрещення ниток, а також ємнісних вимірювань та гальваностатичних прямокутних окремих імпульсів. На основі отриманих величин потенціалу нульового заряду, стандартний потенціал залізного електроду в приведеній ϕ - шкалі Л.І. Антропова [2] можна записати $\phi'_{Fe} = \phi'_{стFe} - \phi'_{\delta=0,Fe} = 0,23 - (-0,35) = +0,14$ В.

Збільшення вмісту індазолу в розчині електроліту приведе до зниження ємності, це гальмує іонізацію металу і визиває зростання омичної складової імпедансу (R_i). При цьому спостерігаються два максимуми, які відносяться до початку анодної і катодної кривих росту ємнісних компонент імпедансу (K_i), як для індазолу, так і для його 3-і 5-ти галогензаміщених. Максимум анодної омичної складової імпедансу (R_a) нижчий, ніж катодної (R_k). По висоті цих максимумів, можна визначити який процес буде гальмуватися більше. Катодний процес гальмуватись індазолом і його 3-і 5-галогензаміщеними більше анодного.

Отримана ізотерма адсорбції і його 3-і 5-галогензаміщених. При співставленні з експериментальними даними, ми встановили, що вони відповідають адсорбційному рівнянню академіка А.Н. Фрумкіна. Для розрахунку атракційної сталі (a), необхідно було визначити концентрацію органічної речовини при ступеню заповнення поверхні металу ($\theta=0,5$), після чого експериментальну ізотерму представити в координатах $\theta=0,5- \lg C$.

Зміна пограничного натягу ($\Delta\gamma$) і ступеню заповнення поверхні металу (θ) органічною речовиною пов'язане співвідношенням:

$$\Delta\gamma = -A [\ln(1-\theta) + a\theta^2]$$

де a – атракцій на стала (міоа взаємодії між адсорбованими молекулами);

$A = RT\Gamma_\infty$; Γ_∞ - величина максимальної адсорбції органічної речовини.

Результати представлені в таблиці 1.

Яки видно з табл. 1, ізотерма адсорбцію набуває S-подібну форму і $a > 0$, що характерно для притягуючої взаємодії між адсорбованими частинками і описується ізотермою А.К. Фрумкона.

При цьому взаємодія сильніша для адсорбованих на залізі зонної плавки молекул індазолу; для 5-галогензаміщених індо золу взаємодії поступово послаблюється від 5-хлор- до 5-йодіндазолу. Спостерігається лінійна залежність - ΔG_θ^o від θ . Невеликий нахил кривої залежності - ΔG_θ^o зі зростанням ступеню заповнення поверхні заліза адсорбатом θ пов'язаний з тим, що ріст

заповнення супроводжується ентропійним ефектом ($-\Delta S_{\theta}^{\circ}$) і збільшенням рухливості адсорбованих частинок з заповненням (θ). Між стандартними: ентальпією ($-\Delta H_{\theta}^{\circ}$) і ентропією ($-\Delta S_{\theta}^{\circ}$), розрахованими для даних заповнень (θ) виникають ефекти коменсації, що приводить до їх сталості ($-\Delta G_{\theta}^{\circ}$). З другого боку, сталість або незначна зміна ($-\Delta G_{\theta}^{\circ}$) з заповненням (θ) може приводити до компенсації експоненціального члена в рівнянні ізотерми А.Н. Фрумкіна. Інгібітори 3-, 5- галогензаміщені індазолу гальмують анодні і катодні електродні процеси, тому можна вважати їх інгібіторами змінної дії [3, 4].

Гравіметричним методом на сталі (Ст. 3) досліджена інгібуюча ефективність індазола і його галогенпохідних в електроліті ($\text{H}_2\text{S}_{\text{нас}} + 10\% \text{H}_2\text{SO}_4$). Результати представлені в таблиці 2.

Таблиця 1

Адсорбційні параметри індазолу і його 3- і 5-галогензаміщених

Речовина	Абразійна стала a_0	C'_g , мкф/см ²	Свободна енергія адсорбції $\Delta G_{\theta}^{\circ}$ кВт/моль
Індазол	1,72	9,5	22,9
3-хлоїндазол	1,7	7,8	29,7
3-броміндазол	1,69	6,2	29,5
3-йодіндазол	1,67	5,7	29,3
5-хлоріндазол	1,64	4,3	25,9
5-броміндазол	1,58	4,0	25,0
5-йодіндазол	1,49	3,2	23,5

Таблиця 2

Інгібуюча ефективності індазолу і його 3- і 5-галогензаміщених

Речовина	Концентрація моль/л	Ступінь захисту, Z %			
		Температура, °C			
		20	40	60	80
Індазол	0,0086	82	76	12	23
3-хлоріндазол	0,00125	84	82	77	74
3-броміндазол	0,00125	78	84	59	50
3-йодіндазол	0,00125	90	58	79	82
5-хлоріндазол	0,00125	92	88	88	84
5-броміндазол	0,00125	96	88	88	87
5-йодіндазол	0,00125	97	87	87	95

Для виявлення адсорбційної поведінки вищенаведених азотів на границі електрод-розчин електродно розглянемо будову молекули піразолу, індазолу і його 3- і 5-галогенідазолів [5, 6].

В піразолах і їх бензо- і азапохідних піридиновий атом азоту, який має неподілену пару електронів, повинен бути центром зв'язку метал-інгібітор.

Розподіл π -електронної густини в молекулі індазолу знаходить відображення в його кислотно-основних властивостях. Відносна основність індазолу ($pK=12,2$) може бути пояснена наявністю в π -електронній системі 2-х неподілених електронів атомів азоту, які здатні приймати участь в утворенні нових зв'язків. Основність заміщених індазолу змінюється в залежності від природи замісників: зростає при наявності електронодонорних груп і зменшується при дії електроноакцепторних груп = N-H індазольового ядра, подібно такій в піролі, який має кислотні властивості ($pK=14$) – відщеплення протона. Пірол в кислому розчині протонізує і полімеризується на поверхні розподілу фаз, утворюючи на металевій поверхні хемосорбційну плівку, гальмуючи як катодну, так і анодну реакції [7-9].

Внаслідок електроакценторної дії другого азольного нітрогену індазол проявляє більш виражені кислотні властивості, ніж пірол, у якого $pK=16,5$ (відщеплення протона). Можлива деяка симетрія зарядів на азольних атомах індазольового аніона.

Можливо утворення асоціатів циклічних димерів, водневими зв'язками. Наявність таких димерів пов'язане низьким дипольним моментом індазолу, рівним 1,83 Д, піразолу 2,21 Д, але більших ніж води (1,46 Д). Атом нітрогену 2 в молекулі індазолу подібно нітрогену в піридині, має дробовий негативний заряд.

При достатньо високих концентраціях піразолу (0,03-0,22 моль/л) його адсорбційність зростає. Це пов'язано з збільшенням внутрішньо-молекулярної взаємодії в результаті зменшення відстані між адсорбованими на електроді частинками азолів. Утворення водневого зв'язку між молекулами азолів обумовлює появу димерів і тримерів і сприяє високій їх адсорбційній здатності на метали [10-14].

Взаємодію адсорбованих молекул з поверхнею металу можна зобразити схемою: $RN+M \leftrightarrow R-N \dots M$. Сорбіруемість азолів - процес хімічно оборотний, який залежить від концентрації, температури і природи замісника, тому інгібування іонізації металу не визначається однозначно, тому що сорбція азолів на залізному електроді залежить від взаємного розміщення атомів. Замісники (нуклеофільні або електрофільні) сприяють більшій електронній взаємодії нітрогенвмісних гетероциклічних сполук з поверхнею металу з інгібітором та донорно-акцепторним механізмом [15-24].

Для позитивних значень $\delta_r(-Cl, -Br, -I)$ зі збільшенням електронодонорних властивостей замісників адсорбція і їх захисний ефект збільшуються [17].

Висновок. Синтезовані нові інгібітори сірководневої електрохімічної корозії галоген заміщені індазолу, які знадобляться при широкомасштабній роботі нафти і газу в найбагатшій у світі Тенгізько-Північно Кавказько-Чорноморсько-Азовській провінції.

ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА

1. Білих В.С. Синтез індазолу і реакції заміщених індазолу : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук / В.С. Білих – Дніпропетровськ, 1992. – 20 с.
2. Антропов Л.І. Приведена або ϕ' - шкала потенціалів і її використання при дослідженні кінетики електрохімічних реакцій / Л.І.Антропов – Л.:Знание,1995. – 31 с.
3. Волошин В.Х. Інгібітор «Д-3» на основі відходів хім.виробництв / В.Х. Волошин, В.С. Скопенко, В.В. Волошина, К.В. Доброва// Строительство. Материаловедение. Машиностроение. – 2007. – Вип. 40. – С. 86-90.
4. Волошин В.Х. Інгібітори сірководневої корозії марок «ДИГАЗФЕН-3» / В.Х. Волошин, В.С. Скопенко, В.В. Волошина, А.І. Суслowa// Строительство. Материаловедение. Машиностроение. – 2007. – Вип. 40. – С. 215-219.
5. Волошин В.Ф. Кулоностаические исследования деполяризующей и адсорбционной способности тиазиновых красителей на твердых электродах / В.Ф. Волошин, Н.В. Тэль, Л.А.Мазалевская // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах: тез. докл. всесоюзного симпозиума. – Тарту, 1991. – С. 54-55.
6. Волошин В.Ф. Особенности строения азотосодержащих органических соединений и их сорбция на железном электроде / В.Ф.Волошин, Н.П. Писаржевская, Л.С. Савин // Строение двойного электрического слоя и адсорбция на твердых электродах: материалы 4-го Всесоюзного симпозиума . – Тарту, 1985. – С. 52-54.
7. Волошин В.Ф.Защитное действие ингибитора сероводородной коррозии «ДИГАЗФЕН-1» / В.Ф.Волошин, О.П. Голосова , Л.А. Мазалевская // Защита металлов. – 1987. - Т.23, вып.6. – С. 1018-1019.
8. Волошин В.Ф. О защитном действии ингибитора сероводородной коррозии марки «ДИГАЗФЕН-2» / В.Ф.Волошин, О.П. Голосова, Л.А. Мазалевская // Защита металлов. – 1988. - Т.24, вып.5. – С. 955-956.
9. Волошин В.Ф. Ингибирующее действие произведенных бензимидазотримазина / В.Ф.Волошин, О.П. Голосова, М.В. Повстяной // Защита металлов. – 1991.- Т.27, вып.5. – С. 862-868.
10. Волошин В.Ф. Ингибиторное действие на коррозию стали производных 2, 3, 5-тризамненных имидазо – (2, 1, 6)-1, 2, 3,-триазина / В.Ф.Волошин, М.Е. Повстяной, В.П. Кругленко // Научные разработки новой техники и технологии текстильного производства – 1985. - № 5. – С. 35-37.
11. Волошин В.Ф. Ингибирующая активность 2-меркаптоимидазолов и их родственных систем / В.Ф. Волошин, К.А. Короленко, М.В. Повстяной // 3 Симпозиум по химии и технологии гетероциклических соединений горючих ископаемых: тез. докл. – Донецк, 1988. – С. 140-142.
12. Волошин В.Ф. Осциллополярграфическое изучение комплексов / В.Ф. Волошин, Т.А. Михно // Вопросы химии и химической технологии – 1983. – Вип. 31. – С. 83-88.
13. Волошин В.Ф. К вопросу о корреляции между ингибирующим действием аминотиазола и их строением / В.Ф. Волошин, Л.Н. Соколян,

- В.А. Красовский // 3-Украинская республиканская конференция по электрохимии: тез. докл.- Черновцы, 1986. – С. 32-33.
14. Волошин В.Ф. Новые ингибиторы коррозии на основе продуктов взаимодействия хинониминов с фенолами и аминами / В.Ф. Волошин, Г.А. Подобуев, А.М. Садоков // Респ. конф. по коррозии и противокоррозионной защите: тез. докл. – Львов, 1989. С. 19-21.
 15. Волошин В.Ф. О связи между строением органических соединений и их ингибирующей эффективностью / В.Ф. Волошин, Л.С. Савин, Н.П. Писаржевская // Химическая и электрохимическая обработка проката: тез. докл. – Дн-ск, 1984. С. 50-52.
 16. Волошин В.Ф. Ингибирующие действие некоторых замещенных 1, 2, 4-триазола / В.Ф. Волошин, О.П. Голосова, Л.А. Мазалевская // Защита металлов. – 1996. - Т.4, Вып.3. – С. 472-473.
 17. Волошин В.Ф. Стирилпиридиниевые и стирилкинолиновые соли как ингибиторы коррозии стали / В.Ф. Волошин, И.В. Куркурина, Л.С. Савин // Вопросы химии и химической технологии. – 1988. – Вып. 52. – С. 17-19.
 18. 1114008 С04В 13/22. Комплексная добавка для бетонной смеси. /В.Ф. Волошин, С.Л. Прожуган, Г.Д. Дибров. №355 68115. Заявл 17.02.83. Зарег 15.05.84 – 5 с.
 19. Волошин В.Ф. Ингибиторы коррозии нефтегазопромышленного оборудования в сероводородосодержащих электролитах / В.Ф. Волошин, В.С. Скопенко, В.В. Волошина // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – 2011. - №11-12. – С. 22-27.
 20. Волошин В.Ф. Защита окружающей среды и ингибирование электрохимической коррозии / В.Ф. Волошин, В.С. Скопенко, В.В. Волошина // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – 2009. - №12. - С. 37-40.
 21. А.с. 1809640 с 23F 11/00 Комплексный ингибитор / В.Ф. Волошин, Л.А. Мазалевская, В.С.Скопенко №4912209.Заявл. 19.02.91. Зарег. 10.1110.92 - 6 с.
 22. А.с. 1839433 С07 С 211/02, С 07 В43/04, С23G 11/14, В 01 I 21/06 Способ получения ингибитора коррозии стали в сероводосодержащих средах / В.Ф. Волошин, Л.А.Мазалевская, В.Ф. Кривошеев - №4251159. Заявл. 19.03.87.Зарег.30.12.93. - 8 с.
 23. Волошин В.Ф. Ингибированный тампонажный раствор "ДИСТА" / В.Ф. Волошин, А.С. Бакуменко, Г.Д. Дибров // Информационный листок о научно-техническом достижении – 1985. - №85. – 4 с.
 24. А.с 1275887 с 04, 24/12 Ингибирующая добавка для тампонажного раствора электролита / В.Ф.Волошин, Г.Д. Дибров, Ю.И. Петраков-№3848084 Заявл 29.01.85. Зарег 08.08.86 – 6 с.
 25. Корнеев В.И.Красные шламы-свойства, складирование, применение / В.И. Корнеев, А.Г. Сусс, А.И. Цеховой - М.: Металлургия, 1991. – 144 с.