

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических веществ

(направленность (профиль)/специализация)

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

на тему «Разработка ингибирующих составов для защиты металлических  
изделий от коррозии»

Студент

М.А. Еркаева

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

В.С. Писарева

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

**Допустить к защите**

Заведующий кафедрой д.х.н., профессор Г. И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_\_\_ г.

Тольятти 2018

## АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа по теме: состоит из пояснительной записки объёмом 50 листов текстового документа. Содержит 3 таблицы, 24 рисунка, 57 литературных источников.

ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ, КИСЛОТНАЯ КОРРОЗИЯ, ПОЛИФЕНОЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА, ЭКСТРАКТЫ РАСТЕНИЙ, ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД, «ЗЕЛЕННЫЕ» ИНГИБИТОРЫ, СПЕКТРОСКОПИЯ

Целью работы является выявление ингибирующих свойств составов на основе растительного сырья.

Объектом исследования служат полифенольные вещества, содержащиеся в коре дуба, цветках и стеблях одуванчика, стеблях и листьях крапивы.

Выпускная квалификационная работа включает в себя следующие разделы: теоретический анализ существующих методов защиты от коррозии, экспериментальная часть и обсуждение результатов.

В пояснительной записке приведены теоретические аспекты существующих методов защиты от коррозии, результаты расчетов, результаты.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ МЕТОДОВ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ.....                       | 1  |
| 1.1 Общие сведения о коррозии.....                                                               | 1  |
| 1.2 Ингибиторы коррозии (ИК).....                                                                | 8  |
| 1.2.1 Механизм ингибитора.....                                                                   | 13 |
| 1.3 Экологически безопасные ингибиторы коррозии.....                                             | 15 |
| 1.3.1 Оценка токсичности ИК.....                                                                 | 16 |
| 1.3.2 Натуральные продукты в качестве экологически безопасных ингибиторы коррозии.....           | 19 |
| 1.4 Растительные экстракты как ингибиторы коррозии.....                                          | 21 |
| 1.4.1 Методы экстракции, используемые для получения растительных экстрактов.....                 | 22 |
| 1.4.2 Ингибиторы коррозии растительных экстрактов, полученных из органических растворителей..... | 24 |
| 1.5 Смолы как ингибиторы коррозии.....                                                           | 27 |
| 1.6 Натуральные масла как ингибиторы коррозии.....                                               | 28 |
| ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....                                                            | 32 |
| 2.1 Подготовка материалов.....                                                                   | 32 |
| 2.2 Расчетная часть.....                                                                         | 36 |
| ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....                                                             | 47 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....                                                                                  | 49 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....                                                              | 50 |

## ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных научно-технических задач является исследование процессов коррозии и разработка комплекса мероприятий по защите металлических изделий и конструкций. Затраты и невосполнимость природных ресурсов подчеркивают необходимость научных исследований в этой области.

В большинстве отраслей промышленности, чьи объекты состоят из металлических конструкций, неизменно присутствует проблема коррозии. Эта проблема порождает очень важные материальные и экономические потери из-за частичной или полной замены оборудования и сооружений, а также ремонтных работ.

Атмосферная коррозия наносит заметный ущерб промышленному оборудованию, машинам, зданиям, сооружениям и коммуникациям. Экономические затраты определяются не только прямыми потерями, связанными со стоимостью прокорродировавшего металла, но и косвенными (стоимостью ремонтных работ, убытками за счет временного прекращения функционирования инженерных систем, затратами на предотвращение аварий), превышающими прямые в 2-4 раза. Потери материалов и коррозионные последствия настолько высоки, что в некоторых странах, таких как США и Англии, эти факторы оцениваются от 3 до 4% ВВП [1]. По данным зарубежных источников, общие годовые расходы на борьбу с последствиями коррозии составляют до 3-5 % валового национального продукта [2-5].

В Российской Федерации, по данным О.И. Стеклова [6, 7], «только прямые потери от коррозии составляют до 12 % национального дохода и до 12 % общей массы металлофонда, что соответствует утрате по меньшей мере до 30 % ежегодно производимого металла. Наибольшие потери от

коррозии несут: топливно-энергетический комплекс (29 %), сельское хозяйство (20 %), химия и нефтехимия (15 %), металлообработка (5 %)¹»

В настоящее время отрасли испытывают недостаток антикоррозионных составов. В условиях атмосферной коррозии давно широко и достаточно успешно пользуются популярностью консервационные материалы на масляной основе. Эффективность таких материалов во многом зависит от условий торможения электродных процессов и массопереноса ингибитора сквозь масло к поверхности электрода, поэтому изучение этого вопроса является чрезвычайно важным.

Коррозия не только имеет экономические последствия, но и социальные, они затрагивают безопасность и здоровье людей, работающих в промышленности или живущих в близлежащих городах.

Использование ингибиторов коррозии (ИК) представляет собой один из наиболее экономичных способов уменьшения скорости коррозии, защиты металлических поверхностей от коррозии и сохранение промышленных объектов [1, 2].

Неорганическими ингибиторами являются те, в которых активное вещество является неорганическим соединением. Это один простейших способов повышения пассивности металла путем добавления электроположительных солей металлов к среде. Эти ионы металлов должны обладать более положительным окислительно-восстановительным потенциалом, более положительным, чем металл, составляющий защищаемую поверхность, а также более положительный потенциал, чем требуется для разрядки протона, так что электроположительный металл, подлежащий восстановлению, осаждается на поверхности.

---

<sup>1</sup> Стеклов О. И. Стойкость материалов и конструкций к коррозии под напряжением 1990. 175 с.

Осажденный металл способствует катодной деполяризации путем снижения перенапряжения и формирования адгезивного осадка. Среди металлов, используемых для этой цели, являются: ртуть (Hg), палладий (Pd), иридий (Ir), платина (Pt), родий (Rh) и рений (Re).

Кроме того, существуют неорганические анионы, обеспечивающие защиту пассивации к металлическим поверхностям путем их включения в оксидный слой; наиболее широко используемые из них: хроматы ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), нитрат ( $\text{NO}_2^-$ ), молибдаты ( $\text{MoO}_3^-$ ), фосфаты ( $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ ) и силикаты.

Органические ингибиторы наиболее широко используются в процессах переработки нефти, из-за их способности образовывать защитный слой на поверхности металла в средах с высоким содержанием углеводородов. В настоящее время существует ряд органических ингибиторов, относящихся к различным химическим веществам семейств, например, жирных амидов, пиридинов, имидазолинов и других 1,3-азолов, полимеров, которые показали отличную производительность как ингибиторы коррозии.

Целью добавления ингибиторов в низких концентрациях к агрессивным средам является задержка реакции между металлом и коррозионными веществами в среде. Они действуют путем адсорбции ионов или молекул на металлическую поверхность, как правило, снижая скорость коррозии, блокируя анодных и/или катодных реакций.

Несмотря на то, что многие неорганические, органические и полимерные соединения проявляли себя хорошо, как ингибиторы для различных металлов и сплавов, многие из этих соединений являются токсичными и не полностью соответствуют требованиям, предъявляемым к стандартам охраны окружающей среды.

Новое поколение природоохранных норм требует замены токсичных химических веществ с так называемыми «зелеными ингибиторами».

Окончательный выбор ингибитора для конкретного применения ограничивается несколькими факторами, включая повышение экологической осведомленности и необходимость поощрения экологически чистых процессов в сочетании со спецификой действий большинства кислотных ингибиторов, которые часто требуют совместного действия соединений для достижения эффективного ингибирования коррозии. Именно по этой причине в последние годы большие усилия были предприняты исследователями в этой области для разработки новых экологически чистых ингибиторов.

С точки зрения экологической чистоты, перспективными компонентами защитных материалов могут быть некондиционные продукты растительного происхождения, одно из основных достоинств которых, помимо решения экологических проблем, заключается в относительной дешевизне и быстрой возобновляемости.

В последние два десятилетия ведутся исследования по поиску и получению так называемых «зеленых» ингибиторов: более дешевых, легко доступных и снижающих риск воздействия на окружающую среду. Источниками таких веществ могут быть нетоксичные и возобновляемые растительные отходы. В источниках описаны экстракты ряда растений, которые проявляют ингибирующие свойства к различным металлам, но механизм их действия практически не изучен [8-10]. Создание ингибиторов на основе природных соединений является важным решением не только в области защиты металлов, но и в проблеме утилизации многотоннажных отходов сельского хозяйства.

**Цель работы** – выявление ингибирующих свойств составов на основе растительного сырья.

**Задачи работы:**

1. Изучить альтернативные экологически безопасные соединения, обладающие ингибирующим эффектом

2. Подобрать методы и методики извлечения флавоноидов из растений
3. Провести экспериментальные исследования
4. Обработать результаты эксперимента

## ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ МЕТОДОВ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

### 1.1 Общие сведения о коррозии

Термин «коррозия» можно определить, как взаимодействие (электрохимическая реакция) металла с окружающей средой, что приводит к медленному, устойчивому и необратимому ухудшению металла, как по физическим, так и по химическим свойствам.

Коррозия вызывает очень важные материальные и экономические потери из-за частичной или полного замены оборудования и конструкций, а также проведения остановок и ремонтных работ.

Коррозия не только имеет экономические последствия, но и социальные, и они затрагивают безопасность и здоровье людей, работающих в промышленности или живущих в близлежащих городах. Нефтяная промышленность является одним из наиболее подверженной коррозии из-за присутствия многих агрессивных веществ в сырой нефти, которые влияют на оборудование и трубопроводы от добычи сырой нефти до транспортировки конечных продуктов.

Факторы, которые могут вызвать коррозию, можно определить, как:

- Физические
- Химические
- Электрохимические
- Микробиологические

Физическая коррозия вызвана воздействием, стрессом или истощением материала. Химическая коррозия вызвана кислородом, серой, фтором, хлором или другими газами, которые действуют непосредственно

на металл в условиях окружающей среды, которые способствуют этому явлению. Электрохимическая коррозия спонтанный процесс, который обозначает существование анодной и катодной зон, и электролит; необходим для электрического контакта между анодной и катодной зонами (Рисунок 1).

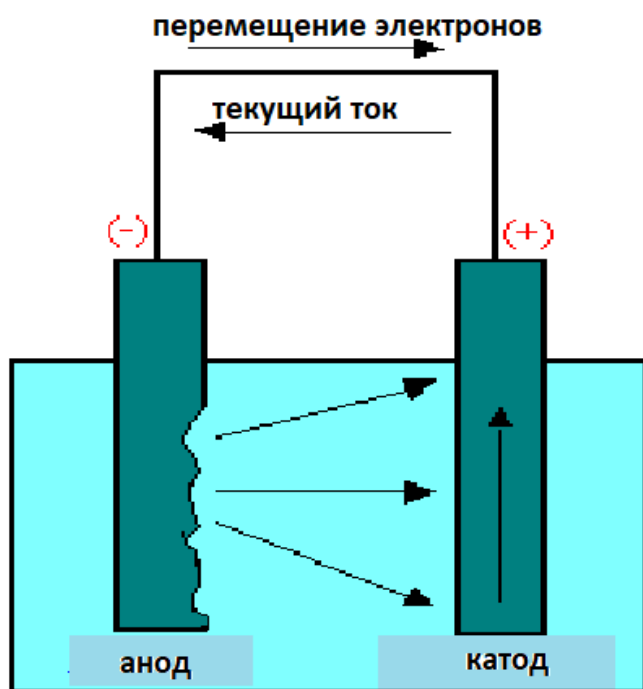


Рисунок 1 – «Представление электрохимической коррозии» [13].

Микробиологическая коррозия - это износ металла, который происходит прямо или косвенно как результат активности микроорганизмов, таких как бактерии и водоросли. Эти микроорганизмы находятся на металле, создавая «живую» область, используя азот, кислород, водород или углерод из окружающей среды для их метаболической активности, продуцируя метаболиты, которые могут быть нанесены на металл, способствующие коррозии. Биологическая активность может вызвать коррозию в разнообразных средах, такие как природная вода, морская вода, нефтепродукты и масляные эмульсии.

В соответствии с окружающей средой, в которой материалы подвергаются, существуют различные формы коррозии: однородная или

общая, травление, эрозия, напряжение, кавитация, гальваническое и водородное охрупчивание – пузырение. Знание того, как работает коррозия, помогает понять явление и обеспечивают возможные решения для противодействия коррозионному процессу.

- а. Наиболее распространенной является обычная или общая коррозия, которая характеризуется тем, что коррозия происходит равномерно по поверхности металла и имеет высокую скорость коррозии; потеря поверхности металла происходит через анодный участок, а появление корродированной поверхности является относительно однородной, но проявляется шероховатость (Рисунок 2).



Рисунок 2 – Равномерная коррозия.

- б. Точечная коррозия: локальная атака, когда некоторые части поверхности металла свободны от коррозии, но небольшие локализованные области быстро разъедаются; это происходит, когда на поверхности металла расположен твердый коррозионный продукт или нейтрализующие соли, что приводит к глубоким отверстиям, которые известны как

точечные (Рисунок 3); эти районы наиболее восприимчивы к коррозии [11].

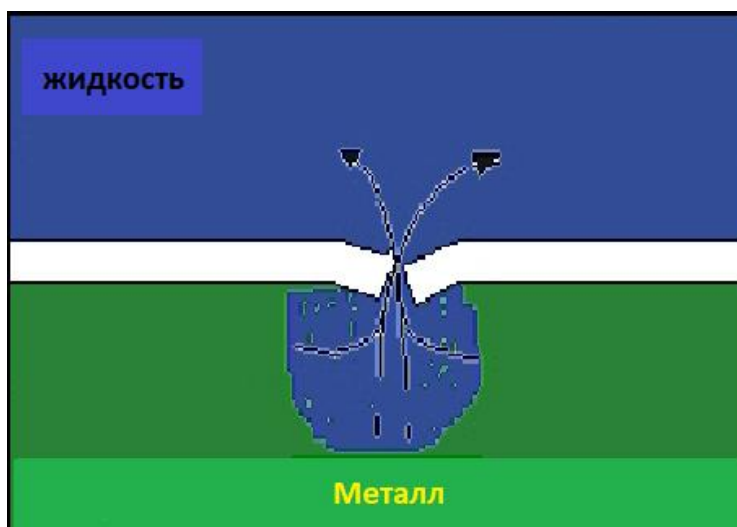


Рисунок 3 – Точечная коррозия.

с. Коррозионная эрозия: этот тип коррозии вызывает равномерное истончение металла поверхности, которая связана с воздействием жидкости с высокой скоростью, что коррозионного продукта, подлежащего удалению с поверхности металла, в результате чего голый металл, который может быть снова корродирован, приводит к ускоренной атаке (Рисунок 4). Этот тип коррозии дополнительно усугубляется, когда жидкости содержат твердые частицы, которые являются более твердыми чем металлическая поверхность, которая постоянно ударяет по металлу [12].

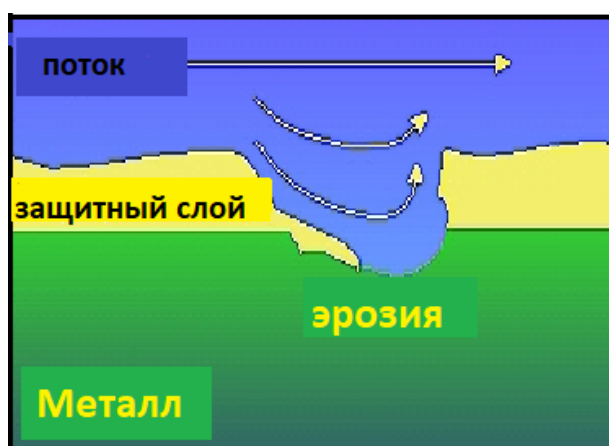


Рисунок 4 – Коррозия под действием эрозии.

- d. Растрескивание под напряжением: этот тип коррозии способствует образованию трещин в металлической структуре из-за механического напряжения и химически агрессивной среды (Рисунок 5)

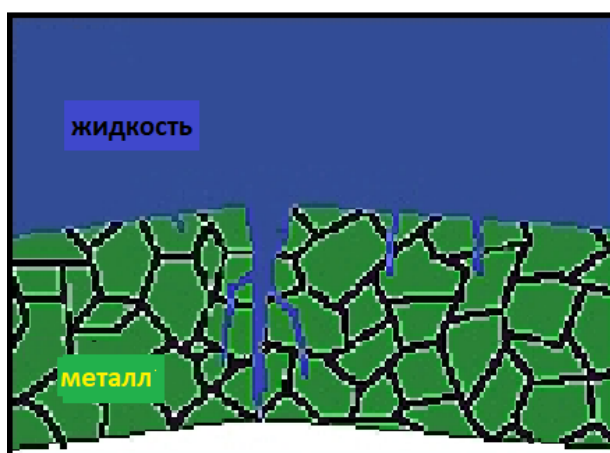


Рисунок 5 – Коррозионное растрескивание под напряжением.

- е. Гальваническая или биметаллическая коррозия возникает, когда существует разность потенциалов между разнородными металлами, погруженных в коррозионный раствор; разность потенциалов создает поток электронов между металлами, где менее устойчивым металлом является анод (металл активный), а наиболее стойким является катод (благородный металл). Эта атака может быть чрезвычайно разрушительной, резко ускоряя скорость коррозии наиболее реактивного металла, но степень тяжести гальванической коррозии зависит не только от разности потенциалов между двумя металлами, но также и по отношениям площади поверхности (Рисунок 6) [13].

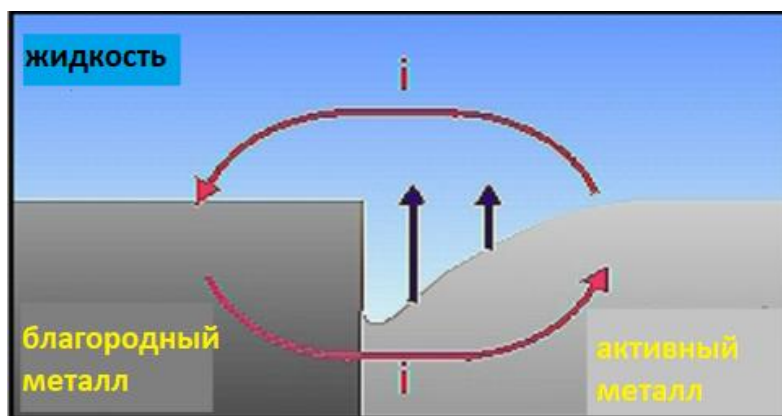


Рисунок 6 – Гальваническая коррозия.

- f. Коррозия кавитацией является формой эрозии, вызванной образованием и испарением пузырьков пара в жидкости вблизи поверхности металла, вызывая последовательность ям в виде небольших, но глубоких трещин (Рисунок 7) [14]

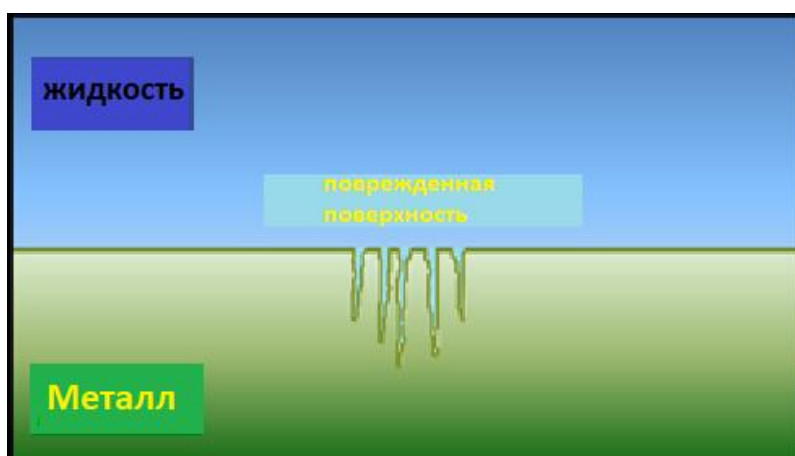


Рисунок 7 – Коррозия кавитацией.

- g. Коррозия через водородное охрупчивание и образование пузырей связана с водородом, атомы которого образуются на поверхности металла в водной среде; реакция восстановления, когда происходит проникновение атомарного водорода в металл; наличие дефектов позволяет взаимодействовать между

атомами водорода и металлом, образуя молекулярный водород, который задерживается металлом, обеспечивает достаточное давление для образования пузырьков, что приводит к микротрещинам (Рисунок 8). Этот тип сбоя происходит главным образом в основных средах, где представляют собой такие соединения, как сульфиды или цианиды; этот процесс коррозии также присутствует в процессах каталитического рафинирования.

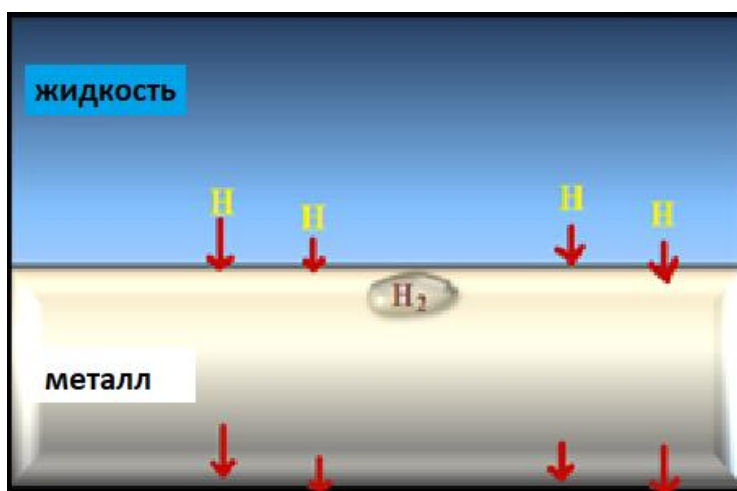


Рисунок 8 – Коррозия водородным охрупчиванием и вздутием.

При таком виде коррозии некоторые атомы водорода диффундируют сквозь сталь и сохраняются, когда они рекомбинируют друг с другом, образуя очень сильное внутреннее давление, которое превышает прочность стали, образуя блистеры.

На большинстве нефтеперерабатывающих заводов реактивный металл представляет собой железо, которое является основным компонентом стали присутствующих в трубопроводах и оборудовании; электролит представляет собой воду и коррозионный или окислительный агент образуется кислотами, солями, основаниями, кислородом и т. д. Один из наиболее распространенных методов, используемых для снижения

коррозии в процессах переработки нефти - применение ИК, которые являются специфическими для каждой фазы процесса, среды и типа коррозии [15].

## 1.2 Ингибиторы коррозии (ИК)

Среди различных способов предотвращения разрушения или разрушения поверхности металла, ингибитор коррозии является одним из наиболее известных методов защиты и один из наиболее необходимых для отрасли [11-14].

Ингибитор коррозии представляет собой вещество, которое при добавлении в небольших количествах (ppm) в коррозионную среду сводит к минимуму или предотвращает коррозию [15]. Эти вещества могут адсорбироваться как физически, так и химически на границе раздела металл-раствор и препятствовать контактной поверхности между металлом и коррозионными агентами [16-19]. Хороший ингибитор коррозии должен обладать адсорбционной способностью на поверхности металла посредством процессов физиосорбции или хемосорбции [20]. Из-за их промышленного значения большинство ингибиторов коррозии были синтезированы из сырья или выбраны из соединений, содержащих гетероатом в их ароматическом кольце или длинной углеродной цепи. На протяжении многих лет были предприняты значительные усилия для обнаружения соответствующих ингибиторов коррозии в различных агрессивных средах. В кислотных средах в качестве ингибиторов используются материалы на основе азота и их производных, серосодержащие соединения, альдегиды, тиаальдегиды, ацетиленовые соединения и различные алкалоиды, например, папаверин, стрихнин, хинин и никотин. В нейтральных средах бензоат, нитрит, хромат и фосфат

действуют как хорошие ингибиторы. Ингибиторы уменьшают или предотвращают реакцию металла со средой.

Исторически сложилось так, что ингибиторы имели большое признание в отраслях благодаря отличной антикоррозионной стойкости. Однако многие проявили побочный эффект, повреждая окружающую среду. Таким образом, научное сообщество начало поиски безопасных ингибиторов окружающей среды, таких как органические ингибиторы [21-26].

ИК представляют собой либо органические, либо неорганические химические вещества, или, наиболее часто, их препараты, которые добавляются в небольших количествах (parts per million, ppm) в коррозионную среду, чтобы задержать или уменьшить процесс коррозии защищаемой поверхности.

В связи с тем, что оборудование, изготовленное из материалов, устойчивых к коррозии, очень дорого, обычно используют ИК, потому что они практичные, экономичные и просты в использовании.

Недавнее исследование в Соединенных Штатах показало, что их отрасли промышленности потратили около 276 миллиардов долларов в год и около 900 миллионов на 200 миллионов тонн на ингибиторы. «Этот рынок содержит около 40% неорганических ингибиторов, таких как сульфонаты и фосфонаты (для градилен) и 60% органических ингибиторов, например, аминов, циклических аминов, четвертичных амидоаминов, диэтиламины, имидазолины и жирные кислоты, которые в

основном используются в нефтяной промышленности, в производстве газа, нефтеперерабатывающих заводов, нефтепроводов и продуктов [3]<sup>2</sup>»

Существует множество промышленных систем и коммерческих применений, в которых применяются ингибиторы, такие как системы охлаждения, нефтеперерабатывающие заводы, трубопроводы, установки для добычи нефти и газа, котлы водоочистки и т. д. [27].

Имеются свидетельства применения ингибитора с начала XIX века. В то время они были уже использовались для защиты металлов в таких процессах, как сбор кислоты, защита от агрессивных вод, подкисленных нефтяных скважин и систем охлаждения. Начиная с 1950-х и 1960-х годов, были значительные успехи в разработке технологии ингибитора коррозии в качестве применения электрохимии для оценки ингибиторов коррозии [28]. Недавние исследования показывают, что потребность США в ингибиторах коррозии возрастет на 4,1% в год до \$ 2,5 млрд. в 2019 году. В 2012 году они подсчитали, что рыночный спрос на ингибиторы был на 26,6% - на переработку нефти, 16,9% - на коммунальные услуги, на 16,7% - на добычу газа и нефти, на 15,3% химические, 9,5% металлов, 7,1% целлюлозы и бумаги и 8,0% других.

В настоящее время, в связи с изменениями на рынке ингибиторов коррозии, некоторые промышленные ингибиторы не используются. Из-за высокой токсичности хромата, фосфата и соединений мышьяка, связанных с различными проблемами окружающей среды и здоровья, разработки были отложены строгими международными законами. Сокращение их

---

<sup>2</sup> Koch G. H., Brongers M. P., Thompson N. G., Virmani Y. P., Payer J. H. Corrosion cost and preventive strategies in the United States. // A supplement to Mat. Perf. 2002. P. 2 - 11.

использования и, следовательно, увеличение потребности в разработке другого ингибитора для обеспечения недостатка в этой области.

Было опубликовано множество статей с целью разработки экологически чистые ингибиторы коррозии и много исследований, направленных на развитие «зеленых» ингибиторов коррозии. Кроме того, выращивают натуральные продукты, такие как растительные экстракты, эфирные масла и очищенные соединения для получения экологически чистых ингибиторов коррозии [29].

Первым свидетельством использования натурального продукта в качестве ингибиторов коррозии являются 1930-е годы. Когда экстракты *Chelidonium majus* (Celadine) и другие растения были впервые использованы с  $H_2SO_4$ . Успешные разработки исследований для получения естественных ингибиторов коррозии растет так же быстро, как набирает силу осознание экологической проблемы [30].

Композиции ингибиторов коррозии обычно состоят из одного или нескольких активных ингредиентов и других добавок, и растворителей, которые способствуют совместимости с окружающей средой и создают жизнеспособным активный транспорт в охраняемую зону (поверхность металла).

Свойствами, которые должны выполняться, являются [31, 32]:

- Возможность снижения скорости коррозии.
- Активный принцип должен находиться в контакте с защищаемым металлом.
- Не должен иметь побочных эффектов.

ИК можно классифицировать. Согласно конкретному применению в процессах переработки нефти:

- Встраивание ингибиторов.

- Ингибиторы вздутия.
- Ингибиторы высокой температуры.
- Ингибиторы кислотных сред.
- Ингибиторы для основных носителей.
- Ингибиторы для охлаждающей воды.

ИК также можно классифицировать в зависимости от типа материала, который должен быть защищен. В процессах нефтепереработки, ИК представляют особый интерес для углеродистой стали, в которой основным компонентом является железо; и ингибиторы для медно-цинковых сплавов (судостроительство), которые являются наиболее распространенными используемыми материалами в проектировании нефтеперерабатывающих заводов.

ИК можно классифицировать как анодные, которые являются ингибиторами окисления металла; катодные, которые ингибируют восстановление кислорода; и смешанные ингибиторы, которые ингибируют оба процесса.

ИК также можно классифицировать в соответствии с типом соединения, которое образует активный ингредиент в составе как неорганические, органические.

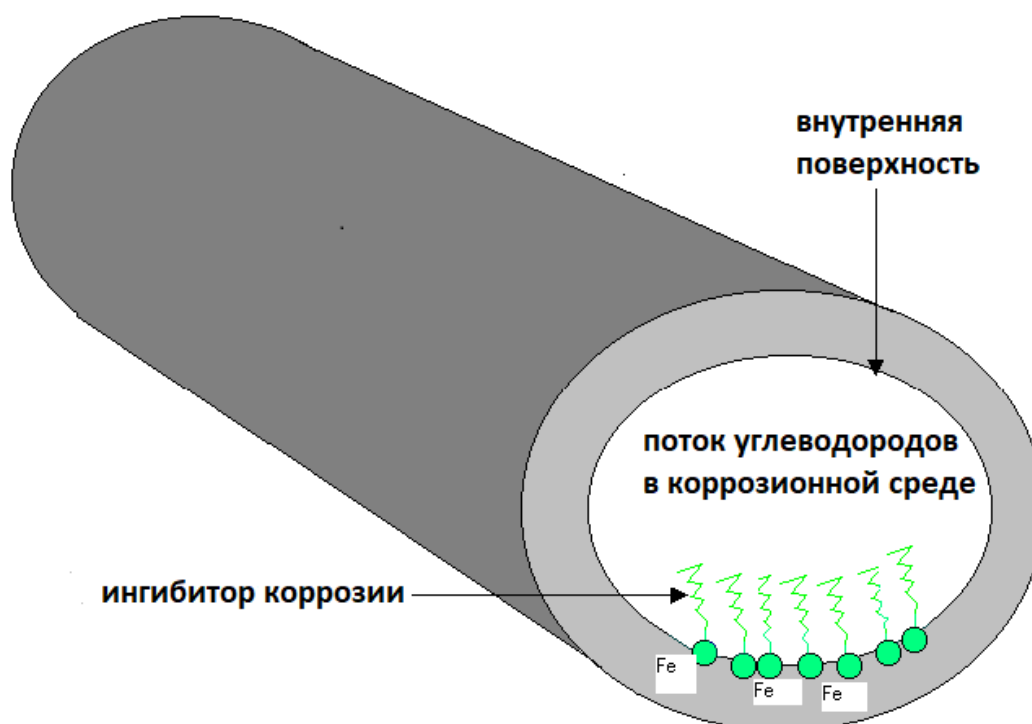
### 1.2.1 Механизм ингибитора

Механизмами действия ИК являются:

1. ингибитор химически адсорбируется (хемосорбция) на поверхности металла и образует защитную тонкую пленку с ингибирующим эффектом или комбинацию между ингибиторными ионами и металлической поверхностью;

2. ингибитор приводит к образованию пленки оксидной защитой основного металла;
3. ингибитор реагирует с потенциальным коррозионным компонентом, присутствующим в водных средах, и продукт является сложным.

Хорошо известно, что органические молекулы ингибируют коррозию путем адсорбции, образуя барьер между металлом и окружающей средой.



Таким образом, полярная группа молекулы непосредственно прикрепленный к металлу, а неполярный конец ориентирован в вертикальном направлении к металлической поверхности, который отталкивает коррозионные виды, тем самым создавая барьер против химических и электрохимических атак жидкостями на металлическую поверхность (Рисунок 9).

Рисунок 9 – Представление ингибитора коррозии, адсорбированного на поверхности металла.

Ингибитор может быть эффективным в одной системе, а в другом - нет; поэтому он подчиняется следующим факторам:

- Химическая структура компонента ингибитора.
- Химический состав коррозионной среды.
- Природа поверхности металла.
- Условия эксплуатации (температура, давление, pH и т. д.).
- Термическая стабильность ингибитора. ИК имеют пределы температуры выше которые теряют свою эффективность, поскольку они страдают деградацией содержащихся компонентов.
- Растворимость ингибитора в системе. Растворимость ингибитора в системе необходимые для достижения оптимальных результатов в защите поверхности металла; это зависит от длины углеводородной цепи.
- Добавление поверхностно-активных веществ для повышения диспергируемости или растворимости ингибиторов.
- Модификация молекулярной структуры ингибитора путем этоксилирования для увеличения полярности и, таким образом, достигается его растворимости в водной среде.

Основными особенностями ингибитора являются:

- Возможность защиты поверхности металла.
- Высокая активность, которую нужно использовать в небольших количествах (ppm).
- Низкая стоимость.
- Инертные характеристики, во избежание изменения процесса.
- Простота в обращении и хранении.
- Предпочтительно с низкой токсичностью.
- Не загрязняющий.

- Он должен действовать как эмульгатор.
- Он должен действовать как пенообразователь.

### 1.3 Экологически безопасные ингибиторы коррозии

В последние годы из-за растущего интереса и внимания всего мира к защите окружающей среде и опасных последствий использования химических веществ в экологическом балансе, традиционный подход к ИК постепенно изменился. Как упоминалось ранее, для ингибитора необходимо быть эффективным защитником от коррозии металла, его следует легко адсорбировать на металле поверхности через процессы физасорбции или хемосорбции. Любой из этих процессов адсорбций зависят прежде всего от физико-химических свойств ингибиторной группы, такой как функциональные группы, электронной плотности на атоме-доноре, молекулярной структуры и т. д., например, органические молекулы, которые были широко применимы и были широко изучены и используемые в качестве ИК, часто содержат атомы азота, кислорода и серы, а также множественные связи в их молекулах.

#### 1.3.1 Оценка токсичности ИК

Аспекты, которые необходимо учитывать при разработке ИК - это их токсичность и воздействие на загрязнение окружающей среды как активными, так и другими компонентами препарата.

Европейское экономическое сообщество поручило Парижской комиссии (PARCOM) обеспечивать руководство по контролю загрязнения

окружающей среды, защите экосистем и оценки токсичности сырья и промышленных отходов.

PARCOM Environmental разработала стандартизованный тест, который охватывает три аспекта:

1. Токсичность: это должно быть определено для формулировки в целом. Токсичность следует измерять с использованием либо 50 Lethal Concentration (LC50), это концентрация, при которой погибают 50% тестируемых организмов, или EC50, который представляет собой концентрацию что может вызывать неблагоприятное воздействие на организм. Концентрация уменьшает интенсивность излучения люминесцирующих бактерий на 50% или концентрация уменьшает рост или средний вес некоторых микроорганизмов на 50%.

2. Биodeградация: она должна быть определена для всех компонентов состава. Этот тест измеряет стойкость в среде компонентов рецептуры стандартным тестом, который должен применяться, является морская. Допустимый предел составляет более 60% после 28 дней.

3. Биоаккумуляция: этот тест измеряет уровень накопления продукта в организме. Биоаккумуляция измеряется коэффициентом распределения. Это означает, что чем больше коэффициент распределения, тем вероятнее, что соединение проходит через клеточную мембрану, будучи биоаккумулятивной.

Экологически безопасные ИК можно условно разделить на две категории: натуральные продукты и низко токсичные синтетические продукты. В этой последней категории особое внимание уделяется новому классу низко токсичных органических соединений, известных как ионные жидкости.

Существует несколько исследований, в которых ИК оцениваются в соответствии с методологией, описанной в этот раздел и разработан как ИК с низкой токсичностью или экологически безопасные ИК. Большинство ингибиторов, получающих этот рейтинг, основаны на продуктах, которые получены из природных источников, которые считаются совместимыми, биоразлагаемыми или экологически безопасными, хотя строго, их токсичность не были оценены по протоколу тестирования.

В следующих разделах приводится краткий обзор последних исследований, посвященных изучению ИК. Особый интерес проявляют те, кто имеет потенциальное применение в нефтяной промышленности.

### 1.3.2 Натуральные продукты в качестве экологически безопасных ингибиторы коррозии

Природные продукты широко изучались как ингибиторы коррозии как в продукте смеси, экстрагированные из природных источников, таких как растения или по существу чистые продукты, полученные от животных или растений (т. е. витаминов и аминокислот).

Из экономических и экологических точек зрения экстракты растений являются отличной альтернативой как ингибиторы из-за их доступности и биоразлагаемости. Эти экстракты можно получить простым способом, и дополнительная очистка не требуется. Экстракты обычно получают из дешевых растворителей, которые широко доступны по низкой цене и с низкой токсичностью; водный экстракт более облегчается, но из-за низкой растворимости многих натуральных продуктов в воде.

Также получают общие экстракты этанола. Эти экстракты содержат множество натуральных продуктов таких как эфирные масла, танины, пигменты, стероиды, терпены, флавоны и флавоноиды, среди другие известные активные вещества, используемые в качестве ИК. В общем, в этих соединениях присутствуют конъюгированные ароматические структуры, длинные алифатические цепи, такие как азот, сера и кислород гетероатомы со свободными электронными парами, которые доступны для образования связей с поверхностью металла; в большинстве случаев они действуют синергетически, чтобы проявлять хорошую эффективность в отношении коррозионной защиты. Это можно продемонстрировать в случае *Ginkgo biloba*, в котором основные компоненты (флавоноиды и терпеноиды) (Рисунок 10). Этот образец продемонстрировал отличную эффективность, с потенциальными приложениями в нефтяной промышленности в отношении коррозионное торможение стали. Антибактериальная активность экстрактов против нефтяных микроорганизмов также доказаны [33].

Основным недостатком использования растительных материалов в качестве ИК является их низкая стабильность, они легко разлагаются; однако этот недостаток можно свести к минимуму или избежать, добавив биоциды, такие как N-цетил-N, N, N-триметиламмонийбромид.

В последние годы исследовательская группа Umoren and Obot опубликовала несколько статей о оценки растительных экстрактов как ИК, например, *Phyllanthus amarus* [34], *Pachylobus edulis* [35], *Raphia hookeri* [36], *Ipomoea invcrata* [37] и *Spondias mombin* L. [38].

Недавно эта группа описала ингибирующее действие этанольных экстрактов из листьев *Chlomolaena Odorata* L. в качестве экологически чистого ИК кислотной коррозии алюминия в 2 М HCl, с использованием эволюции водорода и термометрических методов [39]; и совсем недавно,

для коррозии мягкой стали в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [40]. «В этой последней работе полученные результаты показали, что они функционировали как ИК, и их эффективность увеличивалась с концентрацией экстракта, но уменьшалась с температурой. При концентрации до 5% об. экстракта ингибирующая эффективность достигло 95% при 303 К и 89% при 333 К<sup>3</sup>»

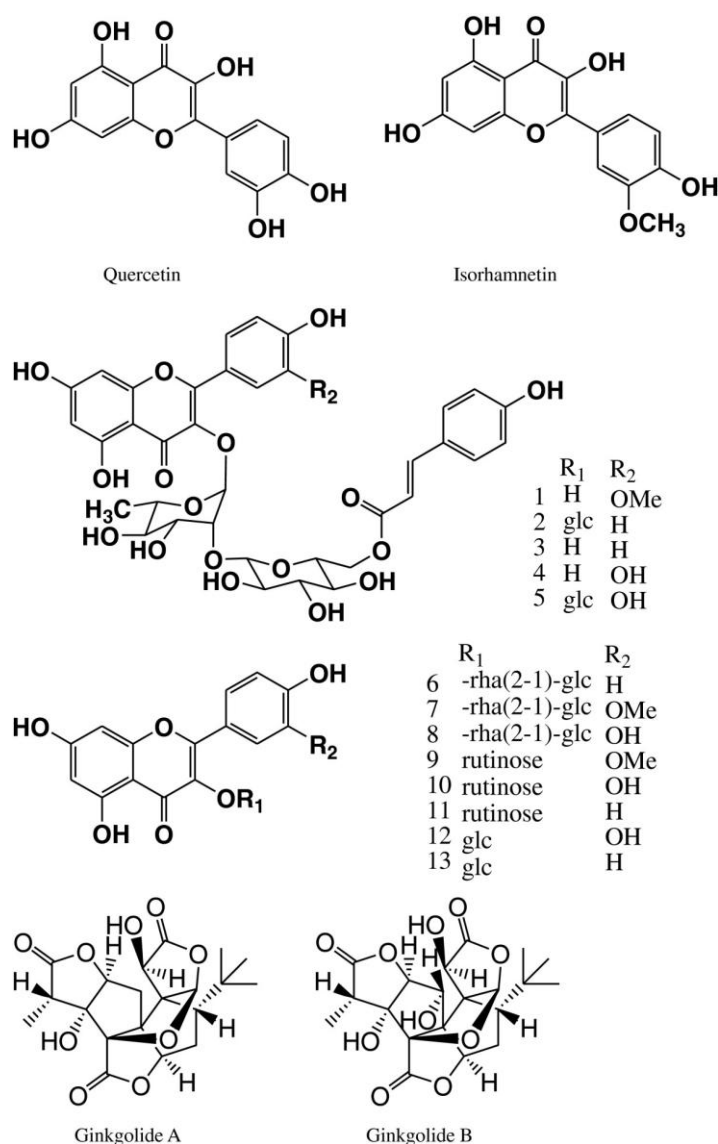


Рисунок 10 – Структуры флавоноидов и терпеноидов, обнаруженные в гинкго билоба.

<sup>3</sup> Lame A, Kokalari E, Jano A. Use of Green Inhibitors for Concrete Armor Protection Against  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Corrosion. Asian Journal of Chemistry 2013;25(7) 4017-4021.

В другой интересной работе эта группа показала отличные ингибирующие свойства кокоса в качестве ингибитора коррозии алюминия в 1 М HCl, используя потерю веса и водорода при 30 и 60 °C путем контроля объема выделяемого водорода с фиксированными временными интервалами. Репрезентативные графики объема водородного газа в зависимости от времени реакции при 30 и 60 °C для Al в 1 М HCl, в отсутствие и наличие различных концентраций кокосового экстракта, показали значительное увеличение объем выделяемого H<sub>2</sub> в растворе кислоты при обеих исследуемых температурах. Для введения экстракта в коррозионную среду, видно, что существует значительное уменьшение объема выделяемого газообразного водорода, что указывает на то, что компоненты адсорбировались на поверхности металла и эффективно блокировали электрохимическую реакцию уменьшая доступную площадь поверхности [41].

#### 1.4 Растительные экстракты как ингибиторы коррозии

Фитосоединения и экстракты на основе трав снискали возрастающий интерес к области устойчивой защиты материалов. Оценка некоторых растительных экстрактов и корреляция между экстрактом и коррозией показала, что ингибирующий эффект должен быть сфокусирован на общем фенольном содержании. Действительно, была получена хорошая корреляция между эффективностью ингибирования коррозии растительных экстрактов и их общим содержанием фенола. Чем выше общее содержание фенола, тем выше эффективность ингибирования экстрактов. Из полученных данных можно утверждать, что общее содержание фенола может служить основой для экстрактов растений и их ингибирующих свойств [42].

Флавоноиды представляют собой группу растительных полифенольных соединений – производных бензо-γ-пирона, в основе которых лежит фенилпропановый скелет, состоящий из  $C_6-C_3-C_6$ -углеродных единиц:

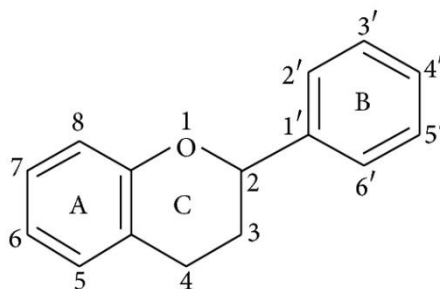


Рисунок 11 – Основная структура флавоноидов.

Флавоноиды основаны на пятнадцатиуглеродном скелете, состоящем из двух бензольных колец (А и В, как показано на рисунок 11), связанных через гетероциклическое кольцо пирана (С). Их можно разделить на различные классы, такие как флавоны (например, флавон, апигенин и лютеолин), флавонолы (например, кверцетин, кемпферол, мирицетин и фисетин), флаваноны (например, флаванон, гесперитин и нарингенин) и другие.

В таблице 1 представлены некоторые вещества природного происхождения, которые были изучены за последнее десятилетие. Эти составы предназначены для защиты определенных металлов и сплавов.

В таблице 2 указаны экстракты растений, а также металлы и сплавы, скорость коррозии которых можно уменьшить за счет использования данных экстрактов.

Таблица 1 – Вещества природного происхождения и полимеры, используемые в качестве ингибиторов.

| №<br>п/п | Продукты               | Защищаемый металл или сплав           |
|----------|------------------------|---------------------------------------|
| 1        | Кофеин                 | Углеродистая сталь, медь              |
| 2        | Пурин, аденин          | Медь                                  |
| 3        | Витамин В <sub>1</sub> | Хромомолибденовая сталь, медь, никель |
| 4        | Витамин В <sub>6</sub> | Никель                                |
| 5        | Витамин В <sub>9</sub> | Ингибитор образования накипи          |
| 6        | Витамин С              | Сталь, никель                         |
| 7        | Лимонная кислота       | Алюминий                              |
| 8        | Бензойная кислота      | Железо, алюминий                      |
| 9        | Пептин                 | Алюминий                              |
| 10       | Лигнин                 | Алюминий                              |
| 11       | Крахмал                | Алюминий                              |
| 12       | Каррагинан             | Алюминий                              |
| 13       | Хитозан                | Сталь                                 |

Таблица 2 – Экстракты природных продуктов, используемых в качестве ингибиторов.

| №<br>п/п | Экстракты                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Защищаемый металл<br>или сплав |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| 1        | Экстракт мексиканского чая, экстракт листьев османтуса душистого, водный экстракт китайского гибискуса, водный экстракт куркумы длинной, водный экстракт ларреи трехзубчатой                                                                                                                                                                   | Углеродистая сталь             |
| 2        | Спиртовой экстракт семян гарцинии, экстракт цветов банана заостренного, экстракт растения мексиканской аргемоны, водный экстракт лаванды зубчатой, экстракты мелегетского перца, экстракты коры и листьев кадамбы, экстракт листьев мурайи Кенига, берберин из китайского лимонника, экстракт розеллы, экстракт листьев моринды цитрусолистной | Малоуглеродистая сталь         |
| 3        | Экстракт растений конопли                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Медь                           |
| 4        | Масло полыни                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Сталь                          |
| 5        | Танин мангрового дерева, вернония, сок фруктов финика пальчатого, водный экстракт чеснока, прозопис, опунция индийская, экстракт табака                                                                                                                                                                                                        | Алюминий                       |
| 6        | Луковый сок                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Цинк                           |
| 7        | Экстракт граната обыкновенного                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Латунь                         |
| 8        | Экстракт лаванды                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Нержавеющая сталь              |

#### 1.4.1 Методы экстракции, используемые для получения растительных экстрактов

Многочисленные публикации по выделению и фракционированию различных соединений, такие как растительные экстракты, эфирные масла и очищенные соединения появились в течение последних десятилетий. решение о выборе метода извлечения для распространения цели содержание видов растений связано с химической природой вещества, размера частиц образца, а также наличием побочных веществ [43]. Используемый метод должен быть тщательно выбран в соответствии с целью исследования. Выбор метода экстракции оказывает влияние на скорость, выход и чистоту.

Тип экстракционного растворителя могут оказать значительное влияние на извлечение и выход веществ из растительного материала. Каждая методика извлечения безусловно, имеет уникальные рабочие характеристики, которые влияют на концентрацию и антиоксидантную активность экстракта, а также необходимость для его оптимизации. Время экстракции, температура, подача растворителя, отношение количества повторных экстракций образца, как и выбор экстракционных растворителей, являются основными параметрами, контролирующими кинетику экстракции. Растворимость сильно зависит от времени экстракции и температуры. При более высокой температуре экстракции, вязкость и поверхностное натяжения растворителей снижается, что ускоряет скорость массопереноса [44]. Дополнительным параметром, контролирующим кинетику экстракции, является предварительная обработка материала, которая влияет на содержание влаги, матрицы образцов, размера частиц и распределение.

В обычном фазовом состоянии жидкость-жидкость и твердое тело-жидкость экстрактивные методы все еще востребованы из-за их простоты,

эффективности и широкого применения. Однако эти традиционные методы имеют свои преимущества и ограничения. Извлечение на основе растворителя приводит к более высокому выходу. Главные недостатки этого метода связаны с использованием обычных растворителей, таких как спирты (метанол, этанол, изопропанол), ацетон, диэтиловый эфир и этилацетат - часто смешивают с различными пропорциями воды для подготовки проб, разделение, обнаружение и идентификация имеют как экологические, так и экономические проблемы. Для удовлетворения требований требуются дополнительные этапы очистки путем мембранного или ультрафильтрационного анализа. Воздействие более высокой температуры при длительном периоде времени может привести к быстрой деградации активных соединений. Длительное время экстракции - еще одна проблема проведения экстракции [45].

Современные методы экстракции сосредоточены на восстановленных растворителях, методах сорбции и на твердых и жидких образцах. [46].

Исследования природы ингибиторов коррозии демонстрируют, что полярные, а также неполярные соединения проявляют эффективное коррозионное торможение. В этом обзоре полифенолы входят в число основных компонентов исследования так называемых «зеленых» ингибиторов коррозии. Самые высокие выходы полифенолов обычно достигаются при использовании этанола и метанола, и их смеси с водой, хотя другие растворители широко используются для экстракции полифенолов из растений, в виде этилацетата или ацетона.

Учитывая сложность предмета изучения, можно сделать вывод о том, что в практике, все еще существует «барьер» между исследованиями и применением. Необходимо провести гораздо больше аналитических исследований и оценки микробиологических характеристик растительных экстрактов, которые изучены как новые экологически чистые материалы [47, 48].

#### 1.4.2 Ингибиторы коррозии растительных экстрактов, полученных из органических растворителей

Органические растворители обычно используются для извлечения полифенольных соединений из растительного сырья. Предварительная обработка сырья гексаном для удаления липидов обычно является первым шагом обычной экстракции органическим растворителем, в качестве установки материал может быть извлечен в аппарате Сокслета (Рисунок 12). Полифенолы содержат несколько фенольных функциональных групп с различными химическими структурами и свойствами. Поскольку общеизвестно, что выход экстракта зависит от типа растворителя с различной полярностью, времени экстракции и температуры растворителя, а также химический состав и физические характеристики образцов, большое внимание уделяется выбору наиболее подходящего органического растворителя. Метанол, этанол, ацетон, этилацетат и их комбинации известны из-за их высокой эффективности при экстракции полифенолов из растений материалов, часто с различными пропорциями воды. В частности, метанола, как было доказано, является селективным растворителем для экстракции полифенолов с более низкой молекулярной массой. Флаванолы с высокой молекулярной массой обычно эффективно экстрагирует водный ацетон [49-50].

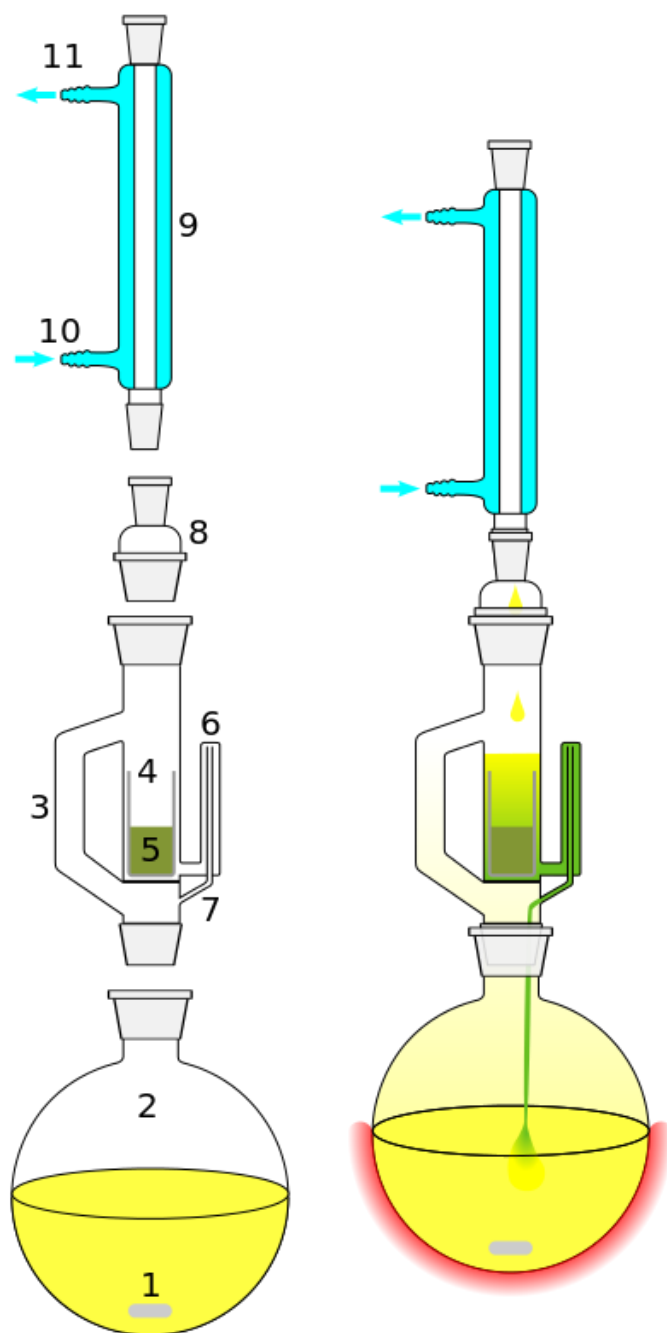


Рисунок 12 – Экстрактор Сокслета

1– Якорь магнитной мешалки; 2 – Колба для кипячения экстрагента; 3 – Трубка для паров растворителя; 4 – Патрон из пористого материала; 5 – Сухая смесь; 6 – Сифон; 7 – Слив сифона; 8 – Шлифовый переходник; 9 – Обратный холодильник; 10,11 – Патрубки для холодной воды.

Известно, что этанол безопасен для использования человеком и

используется для экстракции богатого антоцианином фенольного ряда из растительных тканей. Этилацетат или этанол обычно применяют для получения флавоноидов. Последовательная экстракция растворителем используется все чаще; материал сначала экстрагируют дихлорметаном. Этот этап включает выделение флавоноидных агликонов и других компонентов с более низкой полярностью. Серьезным недостатком дихлорметана является его токсичность. На следующем этапе, флавоноидные гликозиды и полярные составляющие экстрагируются с использованием подходящего спирта [51, 52].

### 1.5 Смолы как ингибиторы коррозии

Растительные смолы состоят из смеси длинноцепочечного соединения полисахарида, которые образуются либо естественно, как в результате разрушения растительной ткани, повреждения в коре или стебле, или из-за микробной атаки (грибы и бактерии) [53]. Они не растворяются в маслах и органических растворителях. Однако при контакте с водой некоторые из смол легко растворяются, тогда как другие адсорбируют воду и разбухают или диспергируют в воде, дают вязкий раствор или желе. Тогда эти гидролизированные смолы дают простые моносахариды (галактоза, манноза-арабиноза) и глюкуроновой кислоты [54, 55]. Большинство смол получают из стебля, и только некоторые из них из других частей (корни, листья, семена).

Помимо их известных применений в фармацевтических препаратах и пищевой промышленности, смолы используются как ингибиторы коррозии для различных металлов в различных коррозионных средах. Эти смолы содержат полисахариды, богатые атомами азота и кислорода, которые служат адсорбционными центрами и, следовательно, могут действовать как ингибиторы коррозии. Кроме того, образуются резиновые комплексы,

которые действуют как барьерный слой и изолируют металлическую поверхность от коррозионной окружающей среды [56,57]. Кроме того, смолы имеют низкую токсичность, являются биологически разлагаемыми, и экологически безопасным. Несколько смол были испытаны как ингибиторы коррозии для алюминия и его сплавов в различных растворах.

Обнаружено, что смолы являются хорошими ингибиторами коррозии по следующим причинам:

- Через их функциональную группу они образуют комплексы с ионами металлов на металлических поверхностях.
- Металлические комплексы смолы занимают большую площадь поверхности, тем самым покрывая поверхность и защищая металл от коррозионных агентов, присутствующих в растворе.
- Присутствие арбиногалактана, сахарозы, олигосахаридов, полисахаридов и глюкопротеина, поскольку эти соединения содержат атомы кислорода и азота, которые являются центрами адсорбции.
- Большинство смол имеют функциональные группы -  $\text{COOH}$ , которые могут увеличить вклад переноса электрона или заряда и, следовательно, способствовать ингибированию посредством адсорбции.
- Большинство смол менее токсичны и экологически чистые.

## 1.6 Натуральные масла как ингибиторы коррозии

Эфирные масла, обычно известные как летучие или эфирные масла, являются концентрированными гидрофобными жидкостями, содержащие монотерпен и сесквитерпеновые углеводороды и оксигенированные соединения (спирты, альдегиды, кетоны, кислоты, фенолы, оксиды, лактоны, эфиры и сложные эфиры), которые отвечают за запах и аромат.

Из-за того, что большинство цветов не содержат достаточное количество летучего масла для выделения и их химические компоненты слишком неустойчивые и легко денатурируются при высокой температуре, используемая в паровой дистилляции, растворитель, такой как гексан или SC-CO<sub>2</sub> используется для извлечения масел из сырого растительного материала. Поскольку более безопасные и менее вредные растворители, набирают популярность, которые извлекают или восстанавливают компоненты эфирного масла, получили большое признание, особенно в пищевой, фармацевтической и косметической промышленности в качестве устойчивой альтернативы традиционным процессам, как экстракция органическим растворителем и паровой дистилляции.

Наличие вышеупомянутых компонентов в сочетании с их низкой токсичностью эфирные масла, пригодные для использования в качестве ингибиторов коррозии для различных металлов в различных средах. Однако только ограниченное количество масел было проверено в качестве ингибиторов коррозии для алюминия и его сплавов.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Подготовка материалов

В работе использованы образцы стали 20 (состав, масс. % Fe – 98; C – 0,17-0,24; Si – 0,17-0,37; Mn – 0,35-0,65; Ni – 0,25; S – 0,04; P – 0,04; Cr – 0,25; Cu – 0,25; As – 0,08).

Объектами исследования служили полифенольные вещества, содержащиеся в коре дуба, цветках и стеблях одуванчика, стеблях и листьях крапивы.

Для оценки защитной эффективности составов образцы стали полировали, обезжирили ацетоном и взвесили. Пленка наносилась путем погружения образцов в исследуемый состав при комнатной температуре на 1 минуту с последующей сушкой в вертикальном положении в течение 10 минут.

Толщину пленки оценивали гравиметрически, предполагая, что слой распределен равномерно:

$$h = \frac{m_1 - m_0}{\rho S} \times 10^4, \quad (1)$$

где  $h$  – толщина пленки, мкм

$m_1$  – масса образца с пленкой, г

$m_0$  – масса образца без пленки, г

$\rho$  – плотность состава, г/см<sup>3</sup>

$S$  – площадь образца, см<sup>2</sup>

Плотность ингибирующего состава приняли равной  $\rho$  растворителя.

В ходе эксперимента использовали водный раствор этанола (70%). Все исследуемые образцы обладали толщиной 1 мм. Плотность этанола - 0,82296 г/см<sup>3</sup>.

Коррозионные потери оценивали гравиметрическим методом по потерям массы образца в процессе коррозии.

Величины защитного эффекта покрытия вычисляли по формуле:

$$Z = \frac{K_0 - K_1}{K_0} \times 100\% , \quad (2)$$

где  $K_0$  и  $K_1$  – соответственно скорости коррозии в отсутствие или при наличии слоя ингибитора

Расчет скорости коррозии вычисляли по формуле:

$$v = \frac{\Delta m}{St} , \quad (3)$$

где  $v$  – скорость коррозии, мг/см<sup>2</sup> × сут

$\Delta m$  – убыль массы, г

$S$  – площадь поверхности, см<sup>2</sup>

$t$  – время, ч

Экстракт коры дуба представлял собой прозрачную жидкость темно-коричневого цвета, и имел слабый специфический запах. Экстракты крапивы и одуванчика – насыщенный темно-зеленый цвет, с характерным запахом. Время экстракции составило 72 часа.

В качестве экстрагента использовался раствор этанола 70%, этилацетат.

Навеску экстракта коры дуба массой 0,11665 г (Рисунок 13) взвесили на аналитических весах и перенесли в мерную колбу на 50 мл. Растворяли порциями в спирте и доводили до 50 мл водой.



Рисунок 13 - Навеска экстракта дуба

Бюкс с навеской экстракта крапивы массой 0,50435 г так же растворили в 50 мл воды (Рисунок 14).

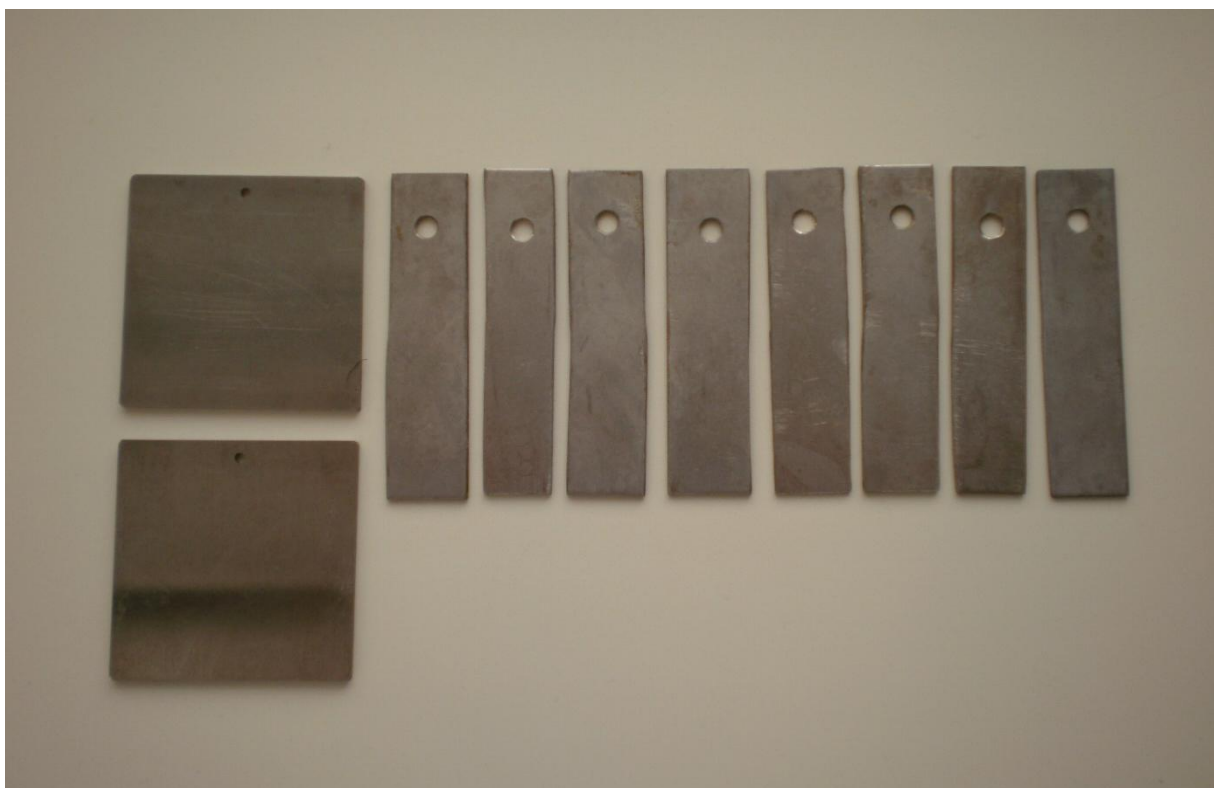


Рисунок 14 – Экстракт крапивы, растворенный в 50 мл воды

Экстракт цветков и стеблей одуванчика оставили в конической колбе для дальнейшего использования (Рисунок 15).



Рисунок 15 – Экстракт одуванчика



Параллельно готовили металлические пластинки (Рисунок 16)

Рисунок 16 – Пластины для эксперимента (Сталь 20)

## 2.2 Расчетная часть

Для исследований атмосферной коррозии пару образцов 1 и 2 оставили в эксикаторе на 8 суток. Образец под маркировкой 1, обработанный спиртовым раствором одуванчика дал следующие результаты:

$m$  (до обработки) = 12,94265 г

$m$  (после нанесения слоя пленки) = 12,94441 г

Массы образцов 1 и 2 после пребывания в эксикаторе:

$$m_1 = 12,94225 \text{ г}$$

$$m_2 = 11,32220 \text{ г}$$

Рассчитываем скорость коррозии по формуле (3):

$$\begin{aligned} v_1 &= \frac{12,94265 - 12,94225}{2 \cdot 6,9839 + 1,776 + 0,1121 - 2(0,785 \times 0,2522^2) \times 8} = \\ &= 2,8301 \text{ г/см}^2 \times \text{сут} \end{aligned}$$

Рассчитываем толщину пленки по формуле (1):

$$h_1 = \frac{12,94441 - 12,94265 \times 10^4}{0,82296 \times 17,644} = 1,212 \text{ мкм}$$

Для образца под маркировкой 2 (контроль):

Рассчитываем скорость коррозии по формуле (2):

$$\begin{aligned} v_2 &= \frac{11,32530 - 11,32220}{2 \cdot 7,059 + 1,5142 + 0,1511 - 2(0,785 \times 0,4722^2) \times 8} = \\ &= 2,2663 \text{ г/см}^2 \times \text{сут} \end{aligned}$$

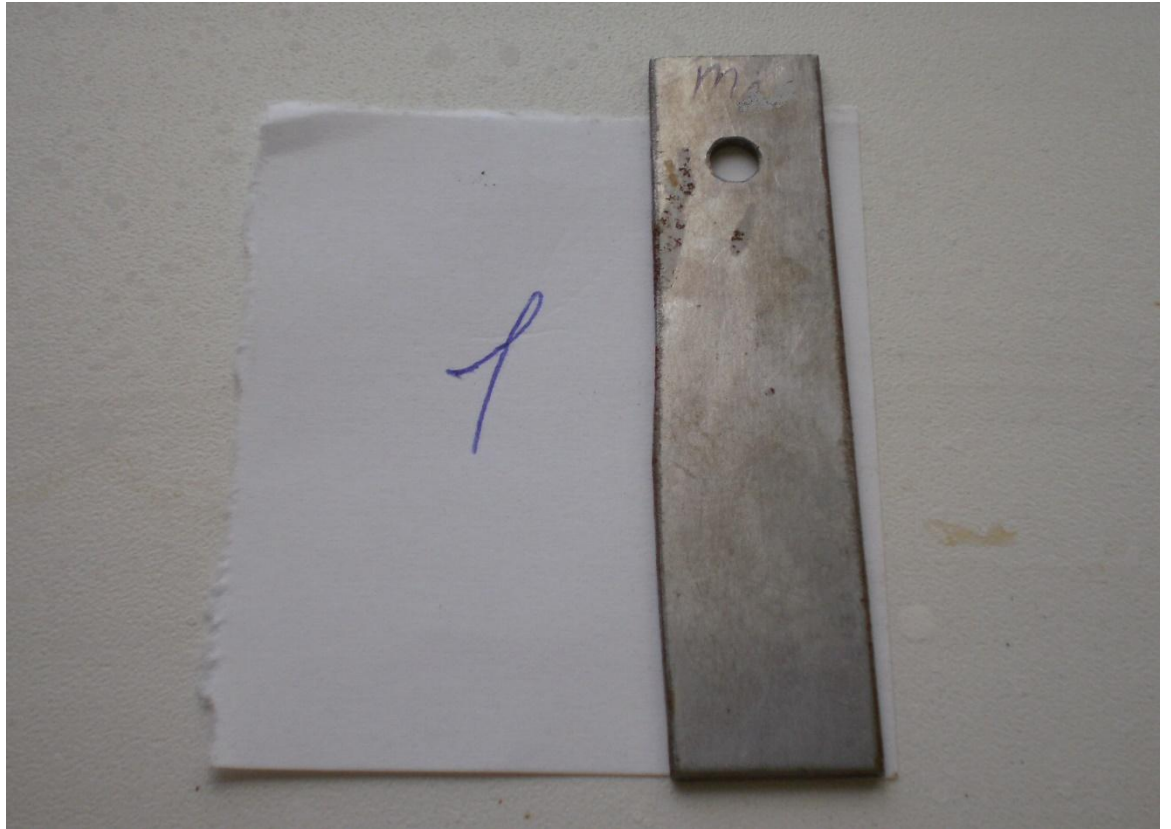


Рисунок 17 – Образец 1 после 8 суток пребывания в эксикаторе

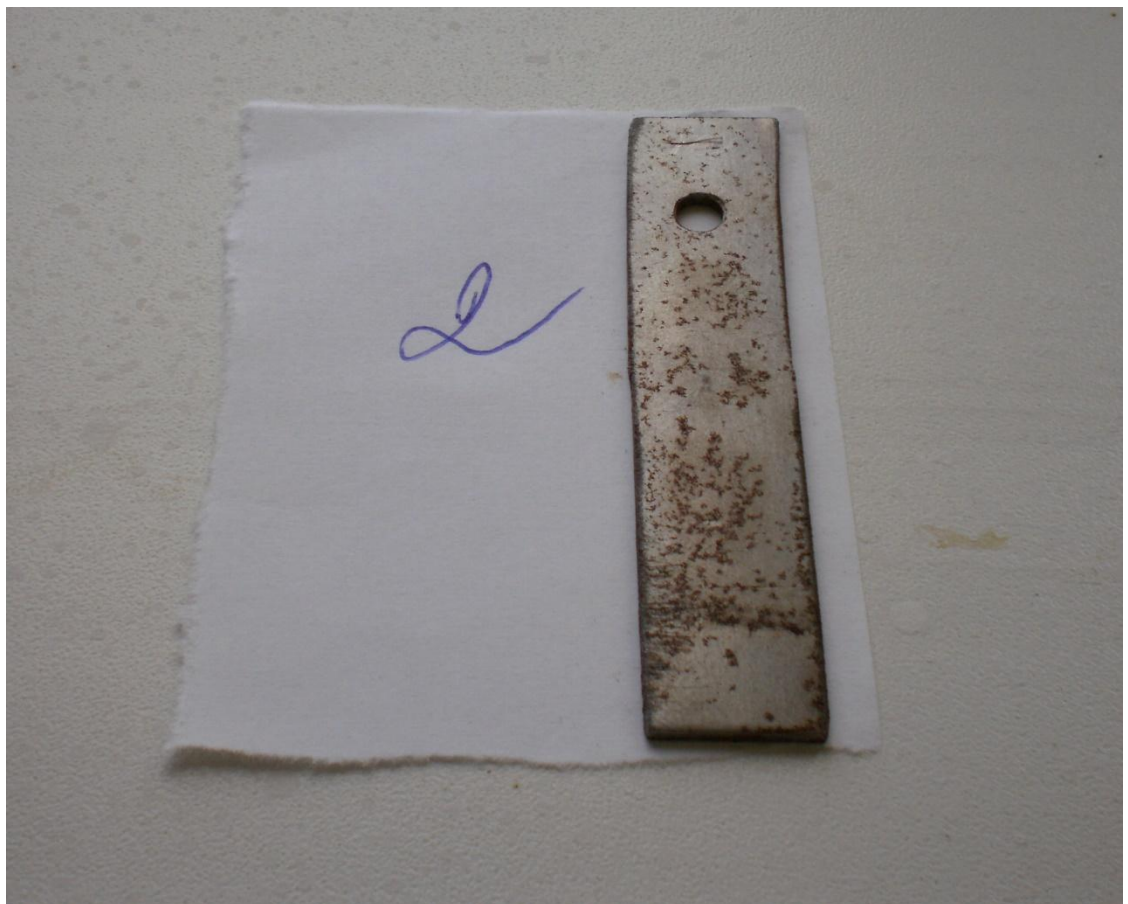


Рисунок 18 – Образец 2 после 8 суток пребывания в эксикаторе

По сравнению с образцом 1, образец 2 пострадал больше (Рисунки 17,18).

Величину защитного эффекта покрытия вычисляли по формуле (2):

$$Z_1 = \frac{2,8301 - 2,2663}{2,8301} \times 100\% = 19,9\%$$

Пары образцов 3 и 4 оставили на 8 суток в растворе HCl 15%. Образец 4 с добавлением ингибитора (раствор экстракта коры дуба). Пластика 3 – контроль. Ее оставили так же на 8 суток в HCl 15% без ингибитора (Рисунок 19).

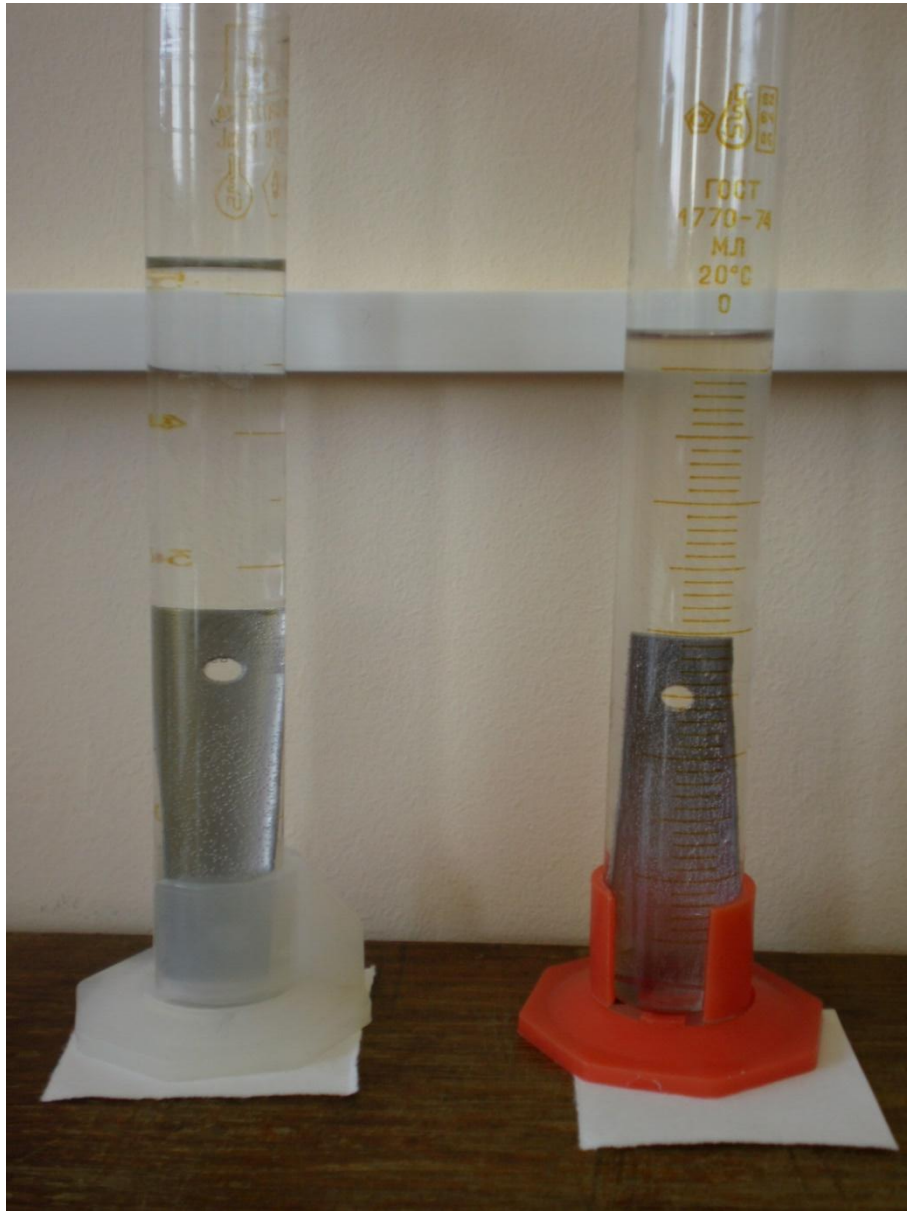


Рисунок 19 – Пластинки 3 и 4 в растворе HCl 15%

Массы образцов после обработки кислотой:

$$m_3 = 7,90630 \text{ г}$$

$$m_4 = 9,54205 \text{ г}$$

Рассчитываем скорость коррозии по формуле (3):

$$\begin{aligned} v_3 &= \frac{11,25565 - 7,90630}{2 \cdot 6,9571 + 1,605 + 0,1561 - 2(0,785 \times 0,3502^2) \times 8} \\ &= 0,02427 \text{ г/см}^2 \times \text{сут} \end{aligned}$$

Рассчитываем скорость коррозии по формуле (3):

$$v_4 = \frac{12,57035 - 9,54205}{2 \cdot 6,9798 + 1,606 + 0,1381 - 2(0,785 \times 0,04804^2) \times 8} = 0,0221 \text{ г /см}^2 \times \text{сут}$$

Величину защитного эффекта рассчитываем по формуле (2):

$$Z_2 = \frac{0,02427 - 0,02221}{0,02427} \times 100\% = 8,48\%$$

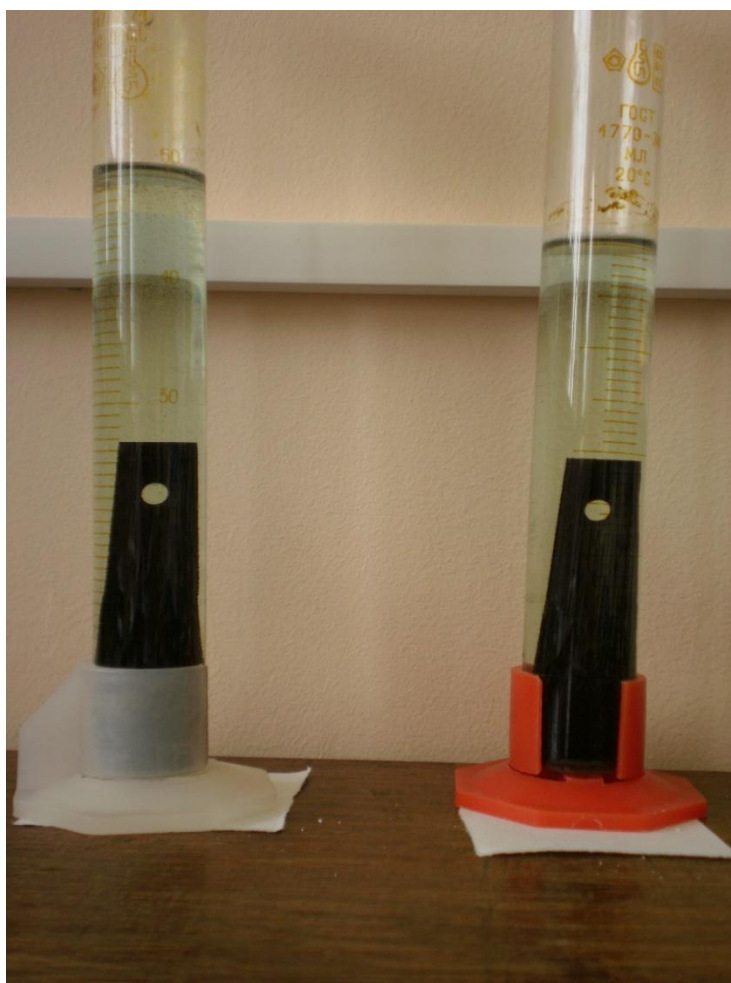


Рисунок 20 – Пластины после 8 суток пребывания в 15% HCl

На рисунках 21,22 представлены пластины после сушки.



Рисунок 21 – Образец 3 (без обработки ингибитором)



Рисунок 22 – Образец 4 (в присутствии ингибитора)

Пары пластинок 5 и 6 поставили на водяную баню при температуре 85°C на 1 час. Пластина 5 была погружена в 50 мл кислоты (HCl 15%) с добавлением 5 мг ингибитора (раствор коры дуба). Реакция протекала умеренно.

Пластинку 6 так же погрузили в раствор кислоты, но без добавления ингибитора (контроль). Реакция протекала бурно, с выделением большого количества пузырьков газа.

Массы образцов после эксперимента:

$$m_5 = 8,72600 \text{ г}$$

$$m_6 = 8,06300 \text{ г}$$

Скорости коррозии вычисляли по формуле (3):

$$v_5 =$$

$$= \frac{11,80640 - 8,72600}{2 \times 6,9293 + 1,6095 + 0,1591 - 2(0,785 \times 0,4681^2) \times 0,042}$$

$$= 4,3016 \text{ г/см}^2 \times \text{сут}$$

$$v_6 =$$

$$= \frac{13,53605 - 8,06300}{2 \times 6,9135 + 1,7135 + 0,1680 - 2(0,785 \times 0,4602^2) \times 0,042}$$

$$= 7,5787 \text{ г/см}^2 \times \text{сут}$$

Величину защитного эффекта покрытия вычисляли по формуле (2):

$$Z_3 = \frac{7,5787 - 4,3016}{7,5787} \times 100\% = 53,24\%$$

Пластины после сушки представлены на рисунке 23.



Рисунок 23 – Пластины после воздействия кислоты при температуре 85°C. Слева с ингибитором, справа – без обработки ингибитором.

Образец под номером 7 обработали слоем ингибитора (водный раствор крапивы), который образовал тонкую пленку на поверхности металла.

$$m \text{ (до обработки)} = 12,24005 \text{ г}$$

$$m \text{ (после нанесения слоя пленки)} = 12,24365 \text{ г}$$

После обработки пластинку положили в эксикатор на сутки позже, чем образцы 1 и 2.

Рассчитываем скорость коррозии по формуле (3):

$$\begin{aligned} v_7 &= \frac{12,24005 - 12,23440}{2 \cdot 7,0359 + 1,6830 + 0,1791 - 2(0,785 \times 0,4579^2) \times 7} \\ &= 4,6209 \text{ г/см}^2 \times \text{сут} \end{aligned}$$

Толщину пленки рассчитывали по формуле (1):

$$h_2 = \frac{12,24365 - 12,24005 \times 10^4}{0,82296 \times 17,4668} = 2,5044 \text{ мкм}$$

Образец 7 после 7 суток в эксикаторе, с применением ингибирующего состава крапивы (Рисунок 24).

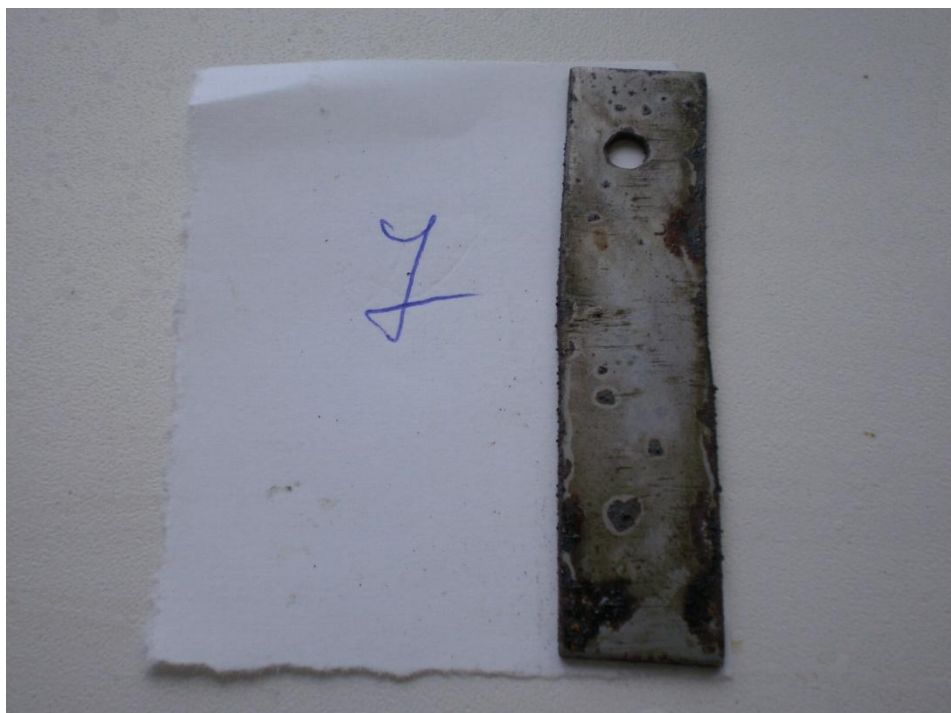


Рисунок 24 – Образец 7 после пребывания в эксикаторе

Образец под номером 8 ставили на водяную баню при температуре 85°C на 30 минут в 70 мл раствора 15% HCl. При этом добавили 5 мл водного раствора экстракта крапивы в качестве ингибитора. По истечении получаса пластину сполоснули водой, высушили. Масса составила 8,07850 г.

Рассчитываем скорость коррозии по формуле (3):

$$\nu_{8=}$$

$$= \frac{10,23435 - 8,07850}{2 \times 6,9791 + 1,6026 + 0,1357 - 2(0,785 \times 0,5280^2) \times 0,0208}$$

$$= 6,0985 \text{ г/см}^2 \times \text{сут}$$

### ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таблица 3 - Сводная таблица полученных в результате эксперимента данных

| № образца | Масса образца до взаимодействия с коррозионной средой, г | Масса образца после пребывания в коррозионной среде, г |
|-----------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 1         | 12,94265                                                 | 12,94225                                               |
| 2         | 11,32530                                                 | 11,32220                                               |
| 3         | 11,25565                                                 | 7,90630                                                |
| 4         | 12,57035                                                 | 9,54205                                                |
| 5         | 11,80640                                                 | 8,72600                                                |
| 6         | 13,53605                                                 | 8,06300                                                |
| 7         | 12,24005                                                 | 12,23440                                               |
| 8         | 10,23435                                                 | 8,07850                                                |

Испытания на коррозионную устойчивость проводили при температурном диапазоне от 20 до 85 °С. Обычно повышение температуры влияют на более низкую эффективность ингибирования тестируемого состава. Потеря веса и выделение водорода являются наиболее часто используемыми методами оценки ингибирования коррозии и эффективность изучаемых зеленых ингибиторов.

Ингибирующее действие этих продуктов было связано с образованием защитного слоя на поверхности стальных материалов. Адсорбция происходит через адсорбционные центры, присутствующие в их активных компонентах. Однако конкретные соединения редко идентифицировались и сообщались как протестированные натуральные продукты.

Было проведено значительное количество исследований, но это по-прежнему относительно неизведанное направление исследований, с большим потенциалом для улучшения, особенно в отношении методов, используемых для получения зеленых ингибиторов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной бакалаврской работе рассмотрены теоретические аспекты изученных методов защиты от коррозии. Изучены методы экстракции растительного сырья. Представлен сравнительный анализ растительного сырья, используемого в качестве ингибиторов коррозии. Приведены полные расчеты для атмосферной и кислотной коррозии. Изучены альтернативные, экологически безопасные составы на предмет ингибирующих свойств.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ивановский В. Н. Теоретические основы процесса коррозии нефтепромышленного оборудования. // Инженерная практика. 2010. № 6. С. 4 - 14.
2. Javaherdashti R. How corrosion affects industry and life. // Anti - corrosion Methods and Materials. 2000. V. 47. № 1. P. 30 - 34.
3. Koch G. H., Brongers M. P., Thompson N. G., Virmani Y. P., Payer J. H. Corrosion cost and preventive strategies in the United States. // A supplement to Mat. Perf. 2002. P. 2 - 11.
4. Косачев В. Б., Гулидов А. П. Коррозия металлов. // Новости теплоснабжения, 2002. № 1 (17). С.34 - 39.
5. Кузнецов Ю. И., Михайлов А. А. Экономический ущерб и средства борьбы с атмосферной коррозией. // Коррозия: материалы, защита. 2003. № 1. С. 3-10.
6. Стеклов О. И. Стойкость материалов и конструкций к коррозии под напряжением. 1990. 175 с.
7. Шатов А. П., Ступников В. П., Стеклов О. И. Сварка и ремонт металлических конструкций с противокоррозионными покрытиями. М. 2009. 174 с.
8. Abdel-Gaber A.M., Abd-El-Nabey B.A., Saadawy M. The role of acid anion on the inhibition of the acidic corrosion of steel by lupine extract // Corrosion science. 2009. Vol. 51, N5. Pp. 1038–1042.
9. Raja P.B., Sethuraman M.G. Pigment & Resin Technology, 2009, vol. 38, no. 1, pp. 33–37.
10. Premkumar P., Kannan K., Natesan M. Thyme extract of Thymus vulgar as volatile corrosion inhibitor for mild steel in NaCl environment // Asian journal of chemistry. 2008. Vol. 20, N1. Pp. 445–451.

11. Михайловский Ю. Н. Атмосферная коррозия металлов и методы их защиты. М.: Металлургия. 1989. 103 с.
12. Розенфельд И. Л. Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1970. 448 с.
13. Вигдорович В.И., Насыпайко И.Г., Прохоренков В.Д. Антикоррозионные консервационные материалы. М.: Агропромиздат, 1987. 128 с.
14. Коррозия и защита металлов. – Ч. 1. Химическая коррозия металлов: учеб. пособие / Н.А. Азаренков, С.В. Литовченко, И.М. Неклюдов, П.И. Стоев. – Харьков, 2007. – 187 с.
15. Marcus P, Maurice V, Strehblow HH. Localized corrosion (pitting): A model of passivity breakdown including the role of the oxide layer nanostructure. *Corrosion Science* 2008;50(9) 2698-2704.
16. Levy AV. The erosion-corrosion behavior of protective coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2002;36(1-2) 387-406.
17. Song G, Johannesson B, Hapugoda S, StJohn D. Galvanic corrosion of magnesium alloy AZ91D in contact with an aluminium alloy, steel and zinc. *Corrosion Science* 2004;46(4) 955-977.
18. Al-Hashem A, Riad W. The role of microstructure of nickel–aluminium–bronze alloy on its cavitation corrosion behavior in natural seawater. *Material Characterization* 2002;48(1) 37-41. b) Neville A, McDougall BAB. Erosion-and cavitation-corrosion of titanium and its alloys. *Wear* 2001;250(1-12) 726-735.
19. González JL, Ramirez R, Hallen JM, Guzman RA. Hydrogen-Induced Crack Growth Rate in Steel Plates Exposed to Sour Environments. *Corrosion* 1997;53(12) 935-943.
20. A. M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, E. Khamis, D.E. Abd-El-Khalek. A natural extract as scale and corrosion inhibitor for steel surface in brine solution. *Desalination*. vol. 278, Issue 1-2, pp. 337-342, 2011.

21. Riggs OL Jr (1973) Theoretical aspects of corrosion inhibitors. In: Nathan CC (ed) NACE corrosion inhibition. NACE, Houston, pp 7–27.
22. Ebenso EE, Kabanda MM, Arslan T, Saracoglu M, Kandemirli F, Murulana LC, Singh AK, Shukla SK, Hammouti B, Khaled KF, Quraishi MA, Obot IB, Eddy NO (2012) Quantum chemical investigations on quinolone derivatives as effective corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium. *Int J Electrochem Sci* 7:5643–5676
23. Ebenso EE, Kabanda MM, Shukla SK, Singh AK, Murulana LC (2012) Electrochemical and quantum chemical studies on calmagite and fast sulphone Black F dyes as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric medium. *Int J Electrochem Sci* 7:8813–8831
24. Ebenso EE, Muzaffer O, Karadag F (2012) Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of mild steel by some triazoles and benzimidazole derivatives in acidic medium. *Int J Electrochem Sci* 7:5035–5056
25. Kabanda MM, Ebenso EE, Manamela KM, Murulana CL, Kabanda MM (2014) Adsorptive and DFT studies of some imidazolium based ionic liquids as corrosion inhibitors for zinc in acidic medium. *Int J Electrochem Sci* 9:3029–3046.
26. Negm, Nabel A.; Kandile, Nadia G.; Badr, Emad A.; Mohammed, Mohammed A. Gravimetric and electrochemical evaluation of environmentally friendly nonionic Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl. *Corrosion Science*, vol. 65, pp. 94-103, 2012.
27. A. M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, E. Khamis, D.E. Abd-El-Khalek. A natural extract as scale and corrosion inhibitor for steel surface in brine solution. *Desalination*. vol. 278, Issue 1-2, pp. 337-342, 2011.
28. Salasi, M.; Sharabi, T.; Roayaei, E.; Aliofkhazraei, M. “The electrochemical behaviour of environment-friendly inhibitors of silicate

- and phosphonate in corrosion control of carbon steel in soft water media,” *Materials Chemistry and physics*, vol. 104, Issue 1, pp. 183-190, 2007.
29. G. Blustein, R. Romagnoli, J.A. J. “Zinc basic benzoate as eco-friendly steel corrosion inhibitor pigment for anticorrosive epoxy-coatings,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 290, Issue 1-3, pp. 7-18, 2006.
  30. P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J.P. Millet, B. Normand. “Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods,” *Electrochimica Acta*, vol. 51, Issue 6, pp. 1076- 1084, 2005.
  31. A. Lecante, F. Robert, P.A. Blandinières, C. Roos. “Anti-corrosive properties of *Stinctoria* and *Gouregou* alkaloid extracts on low carbon steel,” *Current Applied Physics*, vol. 11, Issue 3, pp. 714-724, 2011.
  32. B. Sanyal, “Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments - A review,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 9, pp. 165-236, 1981. M. Pourbaix. “Applications of electrochemistry in corrosion science and in practice,” *Corrosion Science*, vol. 14, pp. 25-82, 1974.
  33. M. Znini, L. Majidi, A. Bouyanzer, J. Paolini,. J. -M. Desjobert, J. Costa e B. Hammouti, “Essential oil of *salvia aucheri mesatlantica* as a green inhibitor for the corrosion of steel in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 5, n. 4, pp. 467-474, 2012.
  34. Obi-Egbedi NO, Obot IB, Obot IB, Umoren SA. *Spondias mombin* L. as a green corrosion inhibitor for aluminium in sulphuric acid: Correlation between inhibitive effect and electronic properties of extracts major constituents using density functional theory. *Arabian Journal of Chemistry* 2012;5(3) 361-373.
  35. Obot IB,Obi-Egbedi NO. An interesting and efficient green corrosion inhibitor for aluminium from extracts of *Chlomolaena odorata* L. in acidic solution. *Journal of Applied Electrochemistry* 2010;40(11) 1977-1984.

36. Obot IB, Ebenso EE, Gasem ZM. Eco-friendly Corrosion Inhibitors: Adsorption and Inhibitive Action of Ethanol Extracts of *Chlomolaena Odorata* L. for the Corrosion of Mild Steel in  $H_2SO_4$  Solutions. *Journal of Electrochemical Science* 2012;7(3) 1997-2008.
37. Umoren SA, Eduok UM, Israel AU, Obot IB, Solomon MM. Coconut coir dust extract: a novel eco-friendly corrosion inhibitor for Al in HCl solutions. *Green Chemistry Letters and Reviews* 2012;5(3) 303-313.
38. Pandian Bothi Raja, Mathur Gopalakrishnan Sethuraman, "Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review," *Materials Letters*, vol. 62, issue 1, pp. 113-116, 2008.
39. M. H. Hussin and M. J. Kassim, *Mater. Chem. Phys.*, 2011, 125, 461–468.
40. D. E. Raynie, *Anal. Chem.*, 2006, 78, 3997–4003.
41. M. Skerget, Z. Knez and M. Knez-Hrncic, *J. Chem. Eng. Data*, 2011, 56, 94–719.
42. G. Brunner, *Fett Wiss. Technol.*, 1986, 88, 464–474.
43. K. Abascal, L. Ganora and E. Yarnell, *Phytother. Res.*, 2005, 19, 655–660.
44. L. Pirvu, A. Armatu, C. Bubueanu, G. Pintilie and S. Nita, *Rom. Biotechnol. Lett.*, 2010, 15, 5683–5689.
45. L. Pirvu, D. Barbulescu, C. Nichita, S. Nita and S. C. Mihul, *Rom Biotechnol. Lett.*, 2011, 16, 5937–5943.
46. R. P. Metivier, F. J. Francis and F. M. Clydesdale, *J. Food Sci.*, 1980, 45, 1099–1100.
47. S. Guyot, N. Marnet and J. F. Drilleau, *J. Agric. Food Chem.*, 2001, 49, 14–20.
48. B. Labarbe, V. Cheynier, F. Brossaud, J. M. Souquet and M. Moutounet, *J. Agric. Food Chem.*, 1999, 47, 2719–2723.

49. S. Guyot, N. Marnet and J. F. Drilleau, *J. Agric. Food Chem.*, 2001, 49, 14–20.
50. B. Labarbe, V. Cheynier, F. Brossaud, J. M. Souquet and M. Moutounet, *J. Agric. Food Chem.*, 1999, 47, 2719–2723.
51. S. Goswami and S. Naik, *Journal of Scientific and Innovative Research*, 2014, 3, 112–121.
52. A. Peter, I. B. Obot and S. K. Sharma, *Int. J. Ind. Chem.*, 2015, 6, 153–164.
53. Salensky G. Organic Corrosion Inhibitors. In: Salensky, G. (ed.) *Handbook of Coatings Additives*; 1987. p340-356. Ref. 2, p681-688.
54. *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, 3rd Ed. Marcus P (Ed.), Taylor and Francis Group, CRC, Boca Raton; 2012. Ref. 2, p885-894.
55. Rajendran S, Sri VG, Arockiaselvi J, Amalraj AJ. Corrosion inhibition by plant extracts - an overview. *Bulletin of Electrochemistry* 2005;21(8) 367-377.
56. Lame A, Kokalari E, Jano A. Use of Green Inhibitors for Concrete Armor Protection Against H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Corrosion. *Asian Journal of Chemistry* 2013;25(7) 4017-4021.
57. Belkhaouda, M.; Bammou, L.; Zarrouk, A, Salghi R, Ebenso EE, Zarrok H, Hammouti B, Bazzi L, Warad I. Inhibition of C-steel Corrosion in Hydrochloric Solution with *Chenopodium Ambrosioides* Extract. *International Journal of Electrochemical Science* 2013;8(5) 7425-7436.