

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 «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

(наименование кафедры)

18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки, специальности)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: Разработка ингибитора кислотной коррозии нелегированных сталей

Студент

А.С. Коваленко

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.Н. Шевченко

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Консультанты

Н.В. Ященко

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой к.п.н., доцент М.В. Кравцова

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

(личная подпись)

« _____ » _____ 2018г.

Тольятти 2018

Аннотация

Тема работы: «Разработка ингибитора кислотной коррозии нелегированных сталей».

Работа в своём составе имеет: введение, 4 раздела, заключение, список литературы из 43 источников. Общий объем работы составил 47 страниц, в том числе таблиц – 15, рисунков – 11.

Объектом дипломной работы были ингибиторы кислотной коррозии нелегированной стали.

Цель работы – подбор наилучшего ингибитора кислотной коррозии нелегированной стали.

В введении обосновывается актуальность выбранной темы, формулируется цель и задачи исследования.

В первой части дипломной работы представлен теоретический анализ проблемы, где подробно рассказывается об основных понятиях коррозионных процессов, о методах защиты от коррозии и основные понятия об ингибиторах.

Во второй части работы описаны свойства ингибиторов и способы их получения. В качестве прототипа был взят один из изученных патентов.

В третьей части описаны эксперименты, которые были проведены с целью исследования метода по снижению скорости коррозии в агрессивной кислой среде.

В четвёртой части предлагаются технологические решения по использованию ингибиторов коррозии.

В заключении был сделан вывод о том, что применяемая методика в данной работе показала положительный результат при замедлении скорости кислотной коррозии для стали 09Г2С.

Abstract

The title of the work is «The Development of an Inhibitor of Acid Corrosion of Unalloyed Steels».

The graduation work consists of an explanatory note on 47 pages, an introduction, including 16 figures, 17 tables, the list of 43 references, including 5 foreign source.

The subject of the thesis is the inhibitors of acid corrosion of non-alloy steel.

The purpose of this work is to select the best inhibitor of acid corrosion unalloyed steel.

The first part presents a theoretical analysis of the problems, which investigate the main concepts of corrosion process, the methods of protection against corrosion and the basic concepts of inhibitors.

In the second part, a patent search is conducted for corrosion inhibitors of steels.

The third part describes a technique for slowing the rate of corrosion in an aggressive acid environment and analyzing data obtained from the scientific sources.

In the fourth part, technological solutions for the use of corrosion inhibitors are proposed.

It was concluded, that the applied technique in this work showed a positive result when the rate of acid corrosion was slowed down for steel 09G2S.

Содержание

Введение.....	7
1. Теоретический анализ коррозионных процессов.....	9
1.1 Металлы и их свойства.....	9
1.2 Сталь. Характеристики и свойства стали 09Г2С.....	11
1.2.1 Свойства и виды сталей.....	11
1.2.2 Свойства стали 09Г2С	13
1.3 Основные понятия процесса коррозии металлов.....	14
1.4 Показатели коррозии.....	16
1.5 Методы защиты металлов от коррозии	18
2 Ингибиторы коррозии.....	20
2.2 Действующие патенты.....	22
2.2.1 Патент №2231574 – Ингибитор формальдегидной коррозии углеродистых сталей.....	23
2.2.2 Патент №2288298 – Ингибитор коррозии углеродистых сталей "нарсен" в соляной кислоте.....	24
2.3 Ингибитор формальдегидной коррозии сталей.....	28
3 Исследование и анализ коррозионных процессов.....	29
3.1 Исследование коррозионного процесса стали 09Г2С в растворе 0,1NHCl.....	29
3.2 Расчет энергии активации ингибитора ИКФ- 1 в КФК.....	36
4 Технология использования ингибиторов формальдегидной коррозии стали.....	36
Заключение.....	43
Список используемых источников.....	44

Введение

Коррозия металла приводит ежегодно к миллиардным убыткам, поэтому разрешение этой проблемы является важной задачей.

Сложно в современном мире представить нашу жизнь без металлов. Они являются главным конструкционным материалом в промышленной индустрии, как в производстве, так и в качестве потребительских товаров. При эксплуатации различных металлических изделий и сплавов мы сталкиваемся с явлением разрушения их под действием окружающей среды (коррозия).

Под коррозией подразумевают самопроизвольный процесс, взаимодействия металла со средой. В результате изменяются и ухудшаются характеристики металла.

Коррозионной средой называют среду, в которой происходит коррозия, то есть разрушение металла или сплава [1].

Проводить коррозионные исследования необходимо из-за следующих факторов:

- 1) борьба с потерей массы металлических конструкций;
- 2) борьба с разрушением оборудования и металлических конструкций (разрушение которых в результате коррозионных процессов может привести к аварийным выбросам вредных веществ в окружающую среду)
- 3) экономические факторы – минимальные потери металла.

В промышленно развитых государствах суммарные коррозионные потери находятся на уровне 3-4% от валового национального продукта [2].

Наибольшее значение противокоррозионная защита получила в системах трубопроводного транспорта продуктов нефтепереработки, так как коррозионные разрушения системы трубопроводов могут привести к потерям

ценных материалов, и стать значительной опасностью для окружающей среды.

На территории Самарской области расположен ряд предприятий химической промышленности, таких как ОАО«Синтезкаучук», ОАО«Куйбышевазот», ОАО«ТольяттиАзот», которые экспортируют продукцию в другие страны. Чаще всего транспортировка продукции осуществляется с помощью стальных цистерн, которые в условиях постоянного контакта с агрессивной средой подвергаются коррозионным разрушениям, что может привести к упомянутым выше последствиям.

Бакалаврская работа посвящена исследованию коррозионной стойкости нелегированной стали в кислых средах. Актуальность темы исследования обусловлена широким применением сталей для изготовления цистерн, которые применяют для транспортировки кислот.

Целью бакалаврской работы является определение оптимальных противокоррозионных мер для защиты изделий из нелегированных сталей в кислотной среде.

Поставленная цель достигается путем решения следующих задач:

- 1) Изучение основных физико-химических процессов, которые характеризуют разрушение металла.
- 2) Изучение патентов в данной области исследования.
- 3) Изучение методов борьбы с коррозией.
- 4) Экспериментальное изучение действия ингибиторов.
- 5) Предложение технологических решений.

1 Теоретический анализ коррозионных процессов

1.1 Металлы и их свойства

Металлы- это химические элементы, которые обладают высокой электро- и теплопроводностью, в которых атомы связаны между собой в кристаллические решетки. Смеси таких элементов также являются металлами. Металлы занимают около трех четвертей всех химических элементов.

Металлы и сплавы принято делить на черные и цветные. К черным относят Fe, а к цветным – Zn, Sn, Bi, Pb, Co, Al, Cu, Ni и другие.

Также металлы подразделяют на легкие и тяжелые, что зависит от плотности металла.

Еще можно выделить такие типы металлов как редкие и благородные. Эти металлы наиболее значимые, так как они не подвергаются коррозии и окислению. К ним относятся золото, серебро, платина, родий, рутений и другие.

Железо - один из самых распространенных металлов в производственном применении. Оно занимает около 95% от общего числа использования всех металлов, например, в изготовлении трубопроводов и цистерн для транспортировки химических веществ, также его используют в виде сплава с алюминием.

В таблице 1 показаны физико-химические свойства железа.

Таблица 1- Физико- химические свойства железа

Физико-химические свойства	Значения
атомная масса	55,847
плотность при н.у.	7,87 г/см ²
температура плавления	1536°С
температура кипения	3070 °С
характерные степени окисления	от 0 до +6
цвет	бело-серебристый

Сталь, состоящая из сплава железа, содержит 0,1-0,7% углерода [3], такие стали используют в изготовлении оборудования для хранения и транспортировки. В низколегированных сталях могут содержаться различные добавки, например, никель.

Алюминий является мягким и легким металлом, отличается высокой прочностью и занимает одно из первых мест по распространению в земной коре. Алюминий проявляет амфотерные свойства, легко поддается механической обработке, формовке и литью. Его обширно используют в производстве, как в чистом виде, так и в сплавах с железом, медью, магнием и другими.

В таблице 2 показаны физико-химические свойства алюминия.

Таблица 2- Физико-химические свойства алюминия

Физико-химические свойства	Значения
атомная масса	27 г/моль
Плотность	2,7 г/см ³
температура плавления	659 °С
температура кипения	2447 °С
электроотрицательность	1,5
степень окисления	от – 1 до +3
цвет	серебристый

Алюминий обладает свойством образовывать на своей поверхности защитную пленку, даже при отсутствии окислителя, такое свойство еще называют самопассивированием.

1.2 Сталь. Характеристики и свойства стали 09Г2С

1.2.1 Свойства и виды сталей

Сталь – это сплав железа с углеродом, количество которого не должно превышать 2,14%. Углерод снижает ковкость и пластичность железа, делая

его более твердым. Кроме того, иногда в сплаве присутствуют и другие химические элементы: как металлы, так и неметаллы.

Основные характеристики стали:

- 1) модуль сдвига стали;
- 2) модуль упругости;
- 3) плотность;
- 4) коэффициент линейного расширения.

Также стали разделяют по качеству, которое зависит от количества содержащихся в ней неметаллических соединений:

- 1) высококачественные,
- 2) качественные;
- 3) обыкновенные.

По химическому составу стали подразделяются на: легированные и углеродистые.

- 1) Легированная сталь.

Для того, чтобы придать материалу какие-либо нужные свойства, в сталь добавляют специальные легирующие элементы – металлы, которые значительно изменяют свойства стали (например, коррозионную устойчивость, электрические, магнитные или механические свойства).

В качестве легирующих элементов в основном используют: алюминий, никель, хром, молибден и другие.

Легированные стали можно разделить на:

- а) высоколегированные – более 11% легирующих включений,
- б) среднелегированные – менее 11% легирующих включений,
- в) низколегированные – менее 4% легирующих включений.

Еще на свойства стали оказывает влияние вид обработки:

- а) термомеханическая (прокатка, ковка),
- б) химико-термическая (азотирование, цементизация),
- в) термическая (закалка, отжиг).

Стали также подразделяются в зависимости от назначения:

- а) инструментальные – используются для производства измерительных и ударно-штамповых инструментов, штампов, резцов и других режущих инструментов;
- б) конструкционные – из нее изготавливают: паровые котлы, вагонные и судовые корпуса, строительные конструкции, детали механизмов;
- в) стали, обладающие особыми свойствами – это нержавейка, кислотостойкая сталь, электротехническая сталь и другие.

2) Углеродистая сталь.

Углеродистая сталь обычного качества соответствует ГОСТу 380-71. Она чаще всего применяется для изготовления различных сварных конструкций.

Углеродистые стали разделяют по содержанию углерода в сплаве:

- а) высокоуглеродистые (0,6%-2% углерода),
- б) среднеуглеродистые (0,3%-0,55% углерода),
- в) низкоуглеродистые (ниже 0,25% углерода).

Углеродистые стали также содержат в себе марганец и кремний.

В сталь могут попадать вещества (примеси), которые ухудшают ее свойства. Например, такие как фосфор – ухудшается пластичность стали при нагревании, появляется хрупкость при низких температурах; сера – при повышенных температурах подвергает материал к образованию трещин.

Конструкционные стали обыкновенного качества нелегированные обозначают буквами Ст. (например, Ст.3; Ст.3кп)

Цифра, которая стоит после букв, обозначает процентное содержание углерода в стали, а индекс кп указывает на то, что она относится к кипящей, т.е. не полностью раскисляется в печи и содержит небольшое количество закиси железа. Это обуславливает продолжение кипения стали в изложнице. Отсутствие индекса обозначает, что сталь является спокойной.

Качественные конструкционные нелегированные стали, такие как Ст.10; Сталь 20; Ст.30; Ст.45, обозначают двузначным числом, который указывает на среднее содержание углерода в стали- 0,10%, 0,20% и т.д.

Например, конструкционная низколегированная 09Г2С расшифровывается как сталь, которая содержит углерода около 0,09% и легирующие компоненты марганца, кремния и другие, которые составляют в сумме менее 2,5%.

1.2.2 Свойства стали 09Г2С

Сталь 09Г2С чаще всего используют для различных строительных конструкций из-за своей достаточно высокой механической прочности. Поэтому можно использовать наиболее тонкие материалы по сравнению с другими сталями. Устойчивость стали нормируется при температуре от -70 до +450 °С. Сталь 09Г2С характеризуется легкой свариваемостью, что позволяет создавать сложные конструкции, а при закалке изготавливают арматуры. Данную сталь применяют для проведения трубопроводов на Севере, так как она устойчива к низким температурам.

В процессе сварки сталь 09Г2С не перегревается за счет небольшого содержания углерода, благодаря чему такие свойства стали как пластичность и зернистость значительно не изменяются.

Сталь 09Г2С широко применяют для изготовления нефтяной и химической промышленности в качестве цистерн и трубопроводов, а также для строительных конструкций и в транспортной промышленности.

1.3 Основные понятия процесса коррозии металлов

Коррозия - процесс необратимого разрушения материалов при химическом и электрохимическом взаимодействии с внешней средой.

Коррозионные процессы по физико-химическим свойствам можно разделить на группы:

- 1) Химическая (газовая, жидкостная).
- 2) Электрохимическая (анодная, катодная).

Химическая коррозия представляет собой процессы химического взаимодействия между металлом и средой. Например, окисление железа в воздухе при высоких температурах (образование окалины).

Электрохимическую коррозию характеризуют процессы, в которых наряду с разрушением металла в среде различных электролитов возникает электрический ток внутри системы. При этом происходит переход электронов от одного участка металла к другому. Электрический ток возникает в большинстве случаев в ходе самого коррозионного процесса без подвода постороннего источника тока. Примером электрохимической коррозии служат процессы коррозии железа, алюминия, цинка и других металлов в воде, растворах кислот, щелочей и солей, а также коррозия в почве.

При взаимодействии железа с окружающей средой, одни участки являются анодом, (окисление железа), а другие – катодом, (восстановление кислорода). Катодом будет та поверхность, на которой больший приток кислорода:

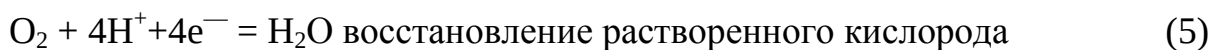


Процесс отвода электронов с катодов является деполяризацией, а вещества, которые способствуют этому отводу называют деполяризаторами. Наиболее распространенной коррозией являются водородная и кислородная деполяризация.

Водородная деполяризация на катоде, протекающая в кислой среде:



Кислородная деполяризация на катоде, протекающая в нейтральной среде:



Практически очень важен критерий распределения по поверхности корродирующего металла. Виды разрушений можно классифицировать на основные типы (рисунок 1,2):

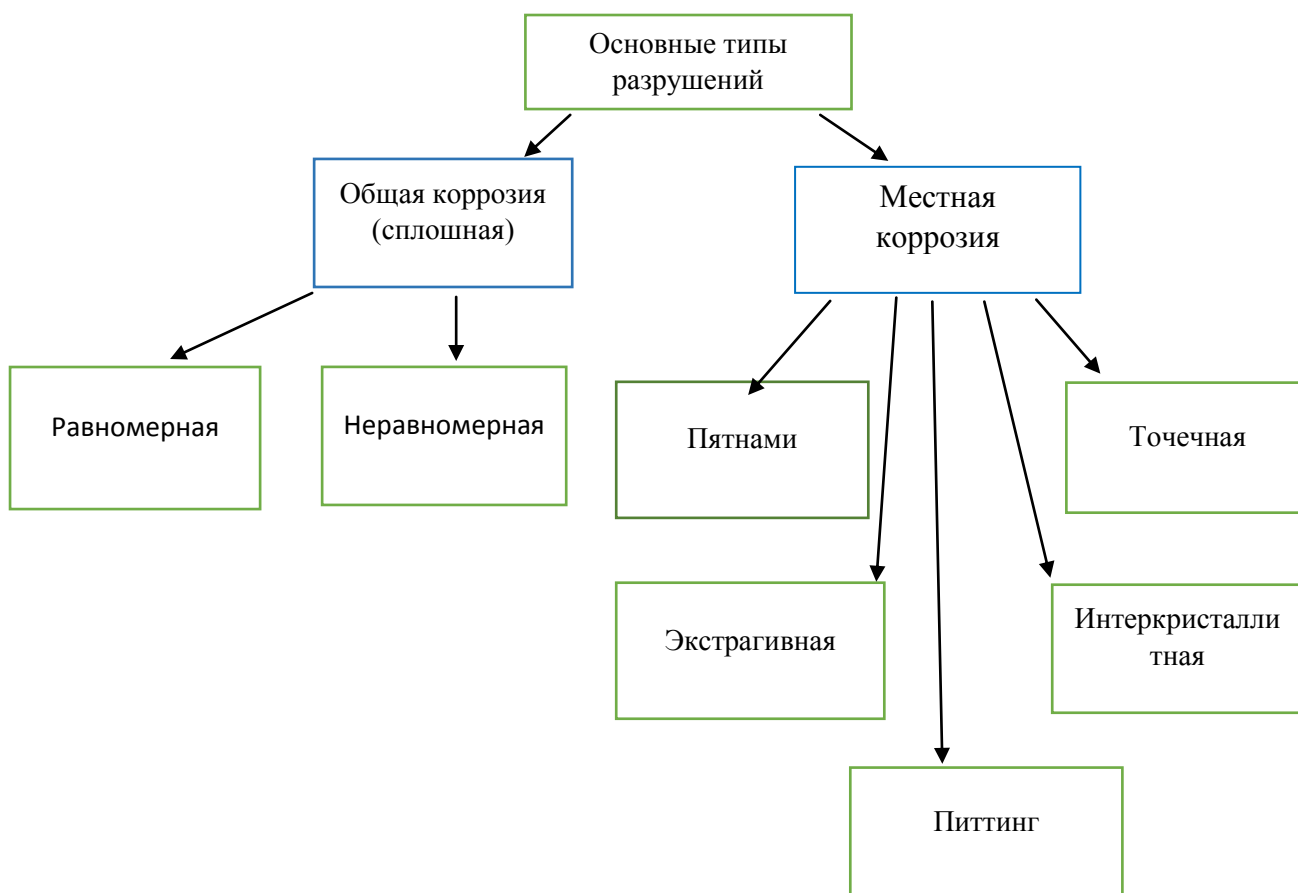


Рисунок 1- Схема классификации разрушений металлов при коррозии

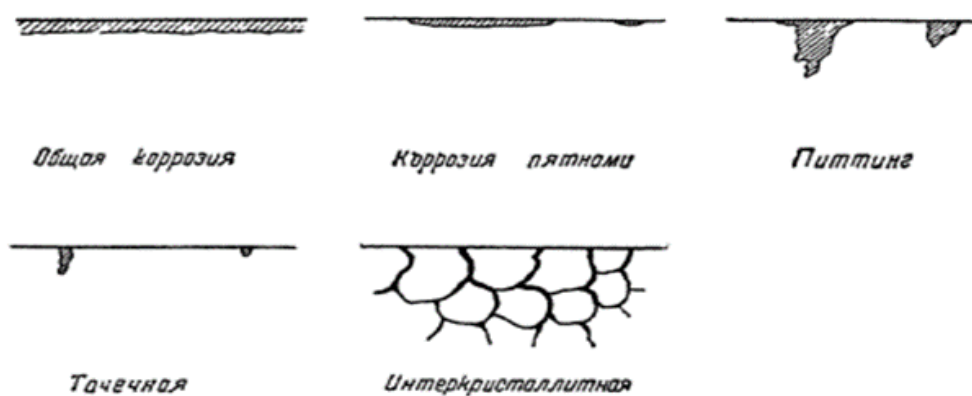


Рисунок 2-Основные типы коррозионных разрушений

Для первых трех видов местной коррозии разница только в степени сосредоточенности. Точечная коррозия тот же питтинг но меньшего диаметра. В интеркристаллитной коррозии внешним воздействиям среды

подвергаются границы между кристаллитами металла. Коррозия идет вглубь металла, продвигаясь по межкристаллитным границам. Экстрагивная встречается в случаях, когда материал является твердым раствором, при этом из раствора удаляется только одна составляющая сплава.

Местная коррозия может оказаться более опасной, чем общая. Чем выше степень неравномерности, тем большую опасность она представляет.

1.4 Показатели коррозии

Скорость коррозии — это воздействие коррозии на поверхность металла за некоторый промежуток времени. Скорость коррозии зависит от ее разновидности. Также, скорость коррозии можно представить, как скорость проникновения коррозии при увеличении её глубины за определенный промежуток времени [2].

Для равномерной коррозии скорость можно определить по формуле 7[4]:

$$K_m = \Delta m / S \tau, \quad (7)$$

где K_m — скорость коррозии [$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ или $\text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$];

Δm — убыль (увеличение) массы, г;

S — площадь поверхности, м^2 ;

t — время, мин.

Глубинный показатель скорости коррозии определяется как отношение глубины разрушения к некоторому времени процесса (формула 8).

$$K_l = \frac{l}{\tau}, \quad (8)$$

где l — глубина каверны.

По массометрическому и глубинному показателю можно судить о степени равномерности коррозионного разрушения [4]. Скорость коррозии зависит от некоторых факторов представленном на рисунке 3.

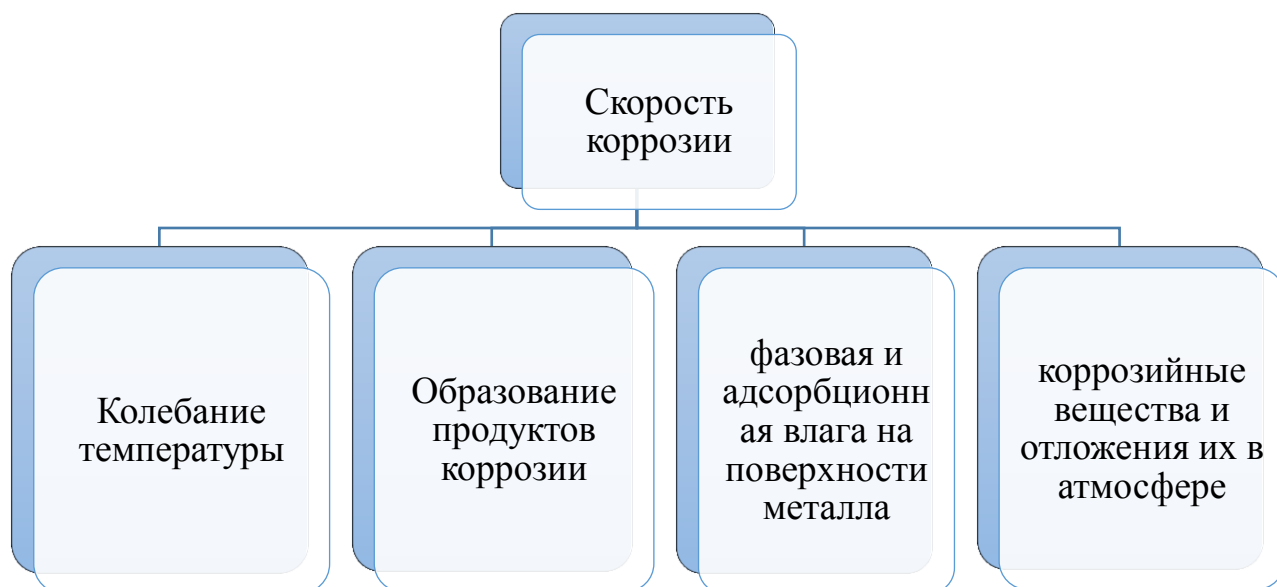


Рисунок 3- Классификация факторов влияющих на скорость коррозии

В соответствии с ГОСТ 13819-68 «коррозионную стойкость металлов можно определить в зависимости от скорости коррозии, которую оценивают по десятибалльной шкале (таблица 3)» [3].

Таблица 3 –Коррозионной стойкость металлов по десятибалльной шкале

Группа стойкости	Скорость коррозии металла, мм/год	Балл
Совершенно стойкие	Меньше 0,001	1
Весьма стойкие	Больше 0,001 до 0,05	2
	Больше 0,005 до 0,01	3
Стойкие	Больше 0,01 до 0,05	4
	Больше 0,05 до 0,1	5
Понижено-стойкие	Больше 0,1 до 0,5	6
	Больше 0,5 до 1,0	7
Малостойкие	Больше 1,0 до 5,0	8
	Больше 5 до 10,0	9
Нестойкие	Больше 10	10

Под скоростью коррозии в десятибалльной шкале принимают проникновение коррозии в глубину металла, которая рассчитывается по потере массы после удаления продуктов коррозии [5] (формула 9).

$$\Pi = \frac{\Delta M}{\rho t}, \quad (9)$$

где ρ – плотность металла, кг/м³.

M – убыль массы металла, г.

1.5 Методы защиты металлов от коррозии

Металлы необходимо защищать от агрессивной окружающей среды. Хорошую защиту предоставляют покрытия, которые сплошные, с хорошим сцеплением с металлом, герметичны, износостойки, жаростойки.

Защитные покрытия подразделяют на металлические и неметаллические [29].

Металлические покрытия защищают металлическое изделие поверхностно. Металлические покрытия так же улучшают электропроводность, жесткость и делают их более износостойкими. По способу защиты покрытия можно разделить на катодные и анодные.

Лишь анодные покрытия используют в электрохимической защите.

Анодное покрытие защищает от коррозии даже при наличии незначительных повреждений на металлическом изделии [14].

Катодное покрытие защищает металл от коррозии только механически. Такое покрытие имеет наиболее положительный электродный потенциал. А основной металл является анодом. Следовательно, при наличии влаги будет происходить разрушение защитного покрытия. Для катодного покрытия недопустимо наличие даже самых маленьких повреждений.

Для изоляции металлических изделий от взаимодействия с внешней средой используют неметаллические защитные покрытия. Неметаллические покрытия подразделяются на органические и неорганические.

Защитную пленку на поверхности металла, для его защиты от коррозии образуют химические покрытия [17].

К химическому методу:

- 1) оксидирование - образование устойчивых активных пленок

- 2) азотирование – поверхность металла и его сплавы насыщают азотом
- 3) фосфатирование - образование защитной пленки фосфатов
- 4) воронение стали – на поверхности металла происходит взаимодействие с органическими веществами
- 5) цементация—на поверхности металла происходит образование его соединения с углеродом/

Также для повышения стойкости металла к коррозии используют метод изменения состава. Для этого вводят в металл соединения, которые увеличивают коррозионную стойкость.

Изменение состава коррозионной среды является сейчас одним из лучших методов защиты. Он заключается в удалении примесей или добавлении ингибиторов в агрессивную коррозионную среду [41].

Ингибиторы применяются там, где коррозионная среда практически не подвержена обновлениям (цистерны, химические аппараты).

2 Ингибиторы

Ингибиторы – это химические соединения или соединения на их основе, которые вводят в небольших количествах (до 1%) в коррозионную среду, при этом сильно снижается скорость коррозии либо совсем приостанавливает ее.

Ингибиторы представлены на рисунке 4.

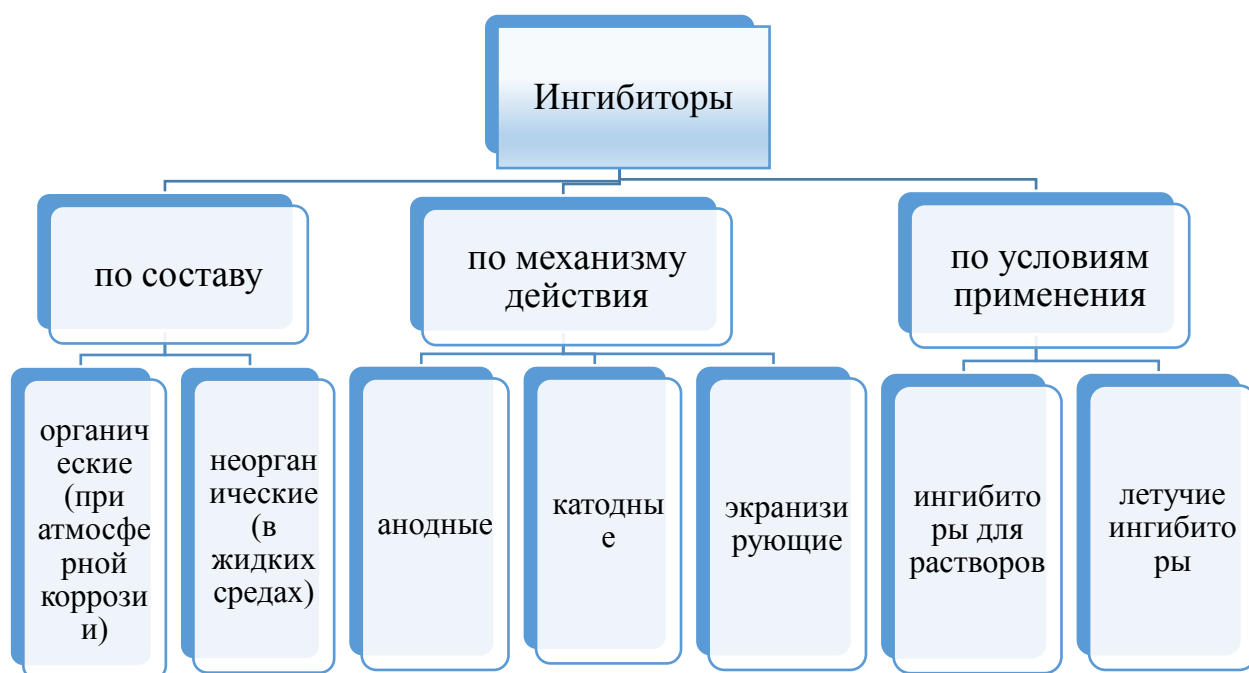


Рисунок 4- Классификация ингибиторов

Эффективность действия ингибиторов сильно зависит от pH среды, поэтому их делят на кислотные, щелочные и нейтральные. Эффективность их действия зависит в основном от условий среды. Для их выбора следует провести ряд исследований.

Практическое использование ингибиторов определяется эффективностью, токсичностью и ущербом, который наносится окружающей среде промышленными сбросами, которые содержат ингибиторы [28].

При воздействии ингибиторов на поверхность металла она изменяет свое состояние в результате адсорбции (анодная защита), при этом уменьшается площадь активной поверхности, либо с катионами металла образует труднорастворимые соединения (катодная защита), при этом активность коррозионного процесса уменьшается. А при смешанном ингибиторы коррозии изменяют скорость обеих реакций.

Катодные ингибиторы коррозии в основном используют для масштабных работ, потому что они замедляют активное растворение и коррозию металла, за счет химической реакции по всей поверхности. Анодные ингибиторы эффективно используют для устранения местной коррозии. Для

лучшей защиты металла от коррозии рациональнее использовать смесь ингибиторов с разными добавками, которые называются смешанными.

В состав неорганических ингибиторов коррозии входят неорганические вещества, которые способны замедлять коррозию металла в агрессивной среде. Свойства этих соединений обуславливаются присутствием в них катионов (Ca^{2+} , As^{3+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Sb^{3+}) либо анионов ($\text{Cr}_2\text{O}_2^{-7}$, CrO_2^{-4} , NO^{-2} , PO_3^{-4} , SiO_2^{-3}). Экранирующими катодными ингибиторами коррозии для железа в водной среде обычно применяют $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, и реже встречаются ZnSO_4 , ZnCl_2 . Самым дешевым катодным ингибитором является бикарбонат кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, который применяется для защиты от коррозии в системах водоснабжения[34].

Неорганические анодные ингибиторы, или их так же ещё называют пассиваторы, коррозии действуют по принципу образования тонких пленок на поверхности металла. Такие пленки замедляют скорость коррозии. Толщина пленок составляет примерно 0,01 мкм. Препаратами таких ингибиторов являются соединения NaOH , Na_2CO_3 и фосфаты. Если не соблюдать технологию нанесения этих пленок, то можно повысить активность металла к коррозии.

Неорганические ингибиторы коррозии для Fe, Cu, Al, стали, латуни в промышленных водных системах как правило применяют хроматы и бихроматы натрия и калия. А также широкое распространение в промышленности получил гексаметафосфат натрия. Фосфаты и полифосфаты применяют для замедления коррозии металла в воде и холодильных рассолах.

В состав органических ингибиторов коррозии входят органические соединения, которые замедляют коррозию металла. Они воздействуют на скорость катодной и анодной реакции, именно поэтому их считают ингибиторами смешанного действия. Главное отличие органических от неорганических ингибиторов в способности адсорбироваться только на поверхности металла. Такая особенность используется при кислотном

травлении металлов при очистке изделий от ржавчины, окалины и накипи. К органическим ингибиторам коррозии относятся ароматические и алифатические соединения, имеющие в своем составе атомы азота, серы и кислорода.

В учебном пособии «Коррозия и защита металлов» Кофановой Н.К. говорится, что: «Наиболее эффективные в этом ряду ингибиторы коррозии из функционально замещённых четвертично (третично) аммониевых соединений с производными нонилфенолов, неололов, алкилфенолов с функциональной группой, содержащей имидазолин, триазол, триазин, хинолин, пиридин, которые способны работать в условиях высоких температур кислотных сред» [6].

Современное средство защиты от коррозии- это летучие ингибиторы. Их используют для защиты металлических изделий от атмосферной коррозии на время их хранения и транспортировки. Принцип действия таких ингибиторов коррозии основан на образовании паров, которые оседают на поверхности металла, который образует защитный нано слой.

2.1 Действующие патенты

Дипломная работа посвящена изучению процессов кислотной коррозии нелегированной стали.

С целью выявления аналогов процесса, а также последних достижений в области синтеза реагентов и ингибиторов коррозионных процессов нелегированных сталей, были изучены действующие патенты.

2.1.1 Патент №2231574 – Ингибитор формальдегидной коррозии углеродистых сталей

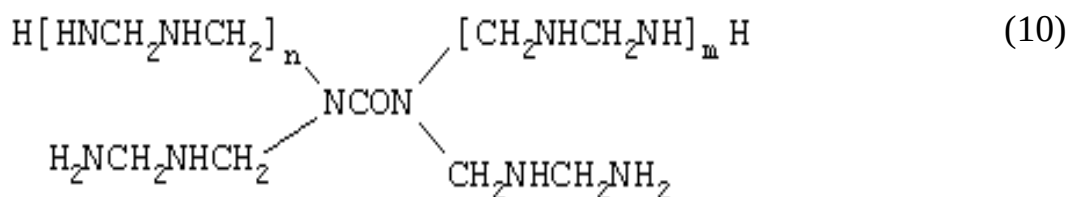
Данное изобретение разработано с целью защиты стали от формальдегидной коррозии. Оно используется для транспортировки продуктов, которые содержат формальдегиды (КФК).

Состав ингибитора описан в таблице 4:

Таблица 4- Состав ингибитора ИКФ-1

Вещество	Состав
полиамин	10-40 масс. %
формальдегид	0,01 – 4 масс. %
аммиак	0,01 - 3,5 масс. %
вода	остальное

Поставленная цель достигается тем, что в качестве данного ингибитора взята композиция формулы 10:



где $n=0;1$, $m=0;1$, $n+m=0-2$,

Данный ингибитор включает в себя водный раствор полиамина и небольшого количества аммиака, что и отличает от других ингибиторов коррозии нелегированных сталей.

Заявленное изобретение позволяет достичь поставленную цель по уменьшению скорости коррозионного процесса для углеродистых сталей в среде формальдегид-содержащих продуктов, что видно по таблице 5 и 6, в которой представлены результаты эксперимента.

Таблица 5 –Свойства ингибитора ИКФ-1 в карбамидоформальдегидном концентрате для Ст3

Примеры	Т, °С	Концентрация ингибитора в КФК- 80 масс. %	Скорость коррозии $\times 10^3$, мм/год
Сталь 3			
1	20	0	5,9
2		0,5	1,8
3		1,0	0,6
4	45	0	116,4
5		1,0	1,4

Таблица 6 –Свойства ингибитора ИКФ-1 в карбамидоформальдегидном концентрате для стали 09Г2С

Примеры	Т, °С	Концентрация ингибитора в КФК- 80 масс.%	Скорость коррозии $\times 10^3$, мм/год
1	20	0	4,5
2		0,5	1,6
3		1,0	0,5
4	45	0	95,2
5		1,0	1,3

2.2.2 Патент №2288298 – Ингибитор коррозии углеродистых сталей "нарсен" в соляной кислоте.

Изобретение относится к производству ингибированной соляной кислоты, применяемой при травлении металлов, в металлообрабатывающей промышленности и нефтедобыче, для очистки оборудования в энергетике. Ингибитор коррозии содержит следующие компоненты, мас. %: уротропин 10,0-40,0; сульфат меди 0,1-2,0; 1-нафтиламина гидрохлорид или 1-нафтиламин 0,2-2,0; анилин 1,0-10,0; моноэтаноламин 5,0-15,0; вода остальное. Технический результат: повышение степени защиты углеродистой стали от коррозии в соляной кислоте, отсутствие омеднения металлических поверхностей.

Изобретение относится к производству ингибированной соляной кислоты, применяемой при травлении металлов, в металлообрабатывающей промышленности и нефтедобыче, для очистки оборудования в энергетике.

Известно применение анилина и уротропина в качестве ингибиторов коррозии углеродистых сталей в растворах соляной кислоты (Алцыбеева А.И., Левин С.З. "Ингибиторы коррозии металлов", Л.: Химия, 1968, с.28-29). Однако при торможении коррозии в соляной кислоте эффективность их недостаточна.

По технической сущности и полученным результатам наиболее близким к предлагаемому ингибитору является ингибитор УМ-1, представляющий собой смесь уротропина и солей меди (В.М. Чистяков "Замедлители коррозии металлов, ингибиторы", Наука и техника, Минск, 1965 г., стр.32). Однако на поверхности стальных образцов после выдержки их в растворах соляной кислоты с ингибитором УМ-1 осаждаются соединения меди, что делает невозможным его применение для очисток теплоэнергетического оборудования.

Технический результат настоящего изобретения - повышение степени защиты углеродистой стали от коррозии в соляной кислоте и отсутствие омеднения металлических поверхностей.

Для достижения указанного результата в соляную кислоту вводят ингибитор, представляющий собой водный раствор моноэтаноламина, 1-нафтиламина гидрохлорида (НАГХ) или 1-нафтиламина (НА), сульфата меди, анилина, уротропина с соотношением компонентов, масс.% (таблица 7).

Таблица 7- Состав ингибитора

Вещество	Состав
моноэтаноламин	5,0-15,0
1-нафтиламина гидрохлорид или 1-нафтиламин	0,2-2,0
сульфат меди	0,1-2,0
анилин	1,0-10,0
уротропин	10,0-40,0
вода	остальное

Процесс получения ингибитора заключается в последовательном смешении и полном растворении химических реагентов в соответствии с рецептурой при атмосферном давлении и обычной температуре.

Полученный ингибитор вводят в раствор соляной кислоты. Образцы углеродистой стали 08кп размером 50*20*2 мм предварительно зачищают наждачной шкуркой 15АМ40ВМ717 по ГОСТ 5009-79, обезжиривают ацетоном, выдерживают 2 часа в эксикаторе над хлоридом кальция и взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001г. После опыта образцы тщательно промывают, протирают фильтровальной бумагой, выдерживают в эксикаторе и вновь взвешивают на аналитических весах. Скорость коррозии вычисляют по изменению массы образца в граммах с единицы поверхности м² и времени час.

Таблица 8 - Сведения о составе ингибитора и коррозионных испытаниях

№ п / п	Концентрация компонентов ингибитора							Концентрация кислоты, %	Температура, °С	Время, час	Концентрация ингибитора, %	Скорость коррозии, г/м ² *ч	Коэффициент торможения	Осаждение соединений меди
	Н АГ Х	НА	Анил ин	Моноэтанолмин	Сульфат меди	Уротропин	Вода							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	-	0,4	3,0	9,0	0,5	30,0	57,1	23	20	24	0,7	0,18	218,8	-
2	2	-	10,0	5,0	0,1	40,0	42,9	23	20	24	0,7	0,18	218,8	-
3	-	0,2	1,0	15,0	2,0	10,0	71,8	23	20	24	0,7	0,19	207	-
4	-	2,0	10,0	5,0	0,1	40,0	42,9	23	20	24	0,7	0,18	218,8	
5	-	0,4	3,0	9,0	0,5	30,0	57,1	5	60	6	0,7	0,80	58	-
6	Ингибитор УМ-1							23	20	24	0,7	0,30	131,3	+
7	Ингибитор УМ-1							5	60	6	0,7	1,45	32	+

Сведения о составе ингибитора и коррозионных испытаниях приведены в таблице. Скорость коррозии стали 08кп в 23% соляной кислоте без добавок ингибитора при температуре 20°С 39,4 г/м²*час; в 5% соляной кислоте при температуре 60°С - 46,4 г/м²*час. Сравнение показателей, приведенных в

примерах 1,2 и 3, свидетельствует о превосходстве предлагаемого ингибитора перед известным по торможению коррозии стали в растворах соляной кислоты[11].

Ингибитор коррозии углеродистой стали в соляной кислоте на основе уротропина и сульфата меди, отличающийся тем, что он дополнительно содержит 1-нафтиламина гидрохлорид или 1-нафтиламин, анилин и моноэтаноламин при следующем соотношении компонентов (таблица 9):

Таблица 9- Соотношение компонентов, мас. %

Вещество	Состав
уротропин	10,0-40,0
сульфат меди	0,1-2,0
1-нафтиламина гидрохлорид или 1-нафтиламин	0,2-2,0
анилин	1,0-10,0
моноэтаноламин	5,0-15,0
вода	Остальное

2.2 Ингибитор формальдегидной коррозии сталей

ИКФ-1 содержит смесь аминоксодержащих соединений, в которые входит метиленаминная группа (CH_2NH_2). ИКФ-1 характеризуют в соответствии с ТУ№2433-022-0206492-03 по следующим показателям, представленным в таблице 10:

Таблица 10 – Характеристика ИКФ-1 по данным ТУ№2433-022-0206492-03

Физико-химические свойства	Значения
Внешний вид	Однородная бесцветная жидкость
рН, не менее	7,5
Плотность при 20°C, г/см ³	1,10...1,20
Коэффициент рефракции, не менее	1,405
Защитное действие, %, не менее	95

Ингибитор коррозии ИКФ-1 относится к третьему классу умеренно-опасных веществ по воздействию на организм человека. Он не вызывает аллергические реакции и не обладает кумулятивным эффектом.

3. Исследования и анализ коррозионных процессов

3.1 Исследование коррозионного процесса стали 09Г2С в растворе 0,1N HCl

Для оценки коррозионности стали 09Г2С был проведен эксперимент с изменением агрессивной среды.

Было выдвинуто предположение, что, при исследовании изменения массы пластинок на протяжении некоторого времени, можно узнать о влиянии различных веществ (ингибиторов) на агрессивную кислую среду, в которую погрузили стальные пластины.

Используемые реагенты, посуда и оборудование для проведения эксперимента:

- 1) фиксаж HCl 0,1 N
- 2) неонил
- 3) гидроксиламин гидрохлорид
- 4) полиакриламид
- 5) карбамидоформальдегид
- 6) стальные пластинки $S=0,16 \text{ см}^2$
- 7) 5 стаканов на 100 мл
- 8) лабораторные весы
- 9) линейка
- 10) щипцы

Порядок проведения эксперимента:

- 1) Зачистка поверхности стальных пластинок наждачной бумаги и обработка поверхности ацетоном.
- 2) Измерение площади пластинок.
- 3) Измерение массы каждой пластинки.
- 4) Приготовление раствора и добавление различных веществ, выступающих в роли ингибитора.

5) Внесение пластинок в соответствующие среды.

Условия проведения исследования:

Исследование проводилось в течение двух недель при температуре 25 °С. Измерение проводилось в конце каждой недели. Во время каждого исследования образцы извлекали из раствора, зачищали от продуктов коррозии и взвешивали на электронных лабораторных весах. Полученные данные экспериментов занесены в таблицы ниже.

В качестве среды в которую поместили пластинки был взят фиксанал соляной кислоты (0,1N) в соотношении с различными ингибиторами 99,9:0,1 соответственно (рисунок 5,6,7).

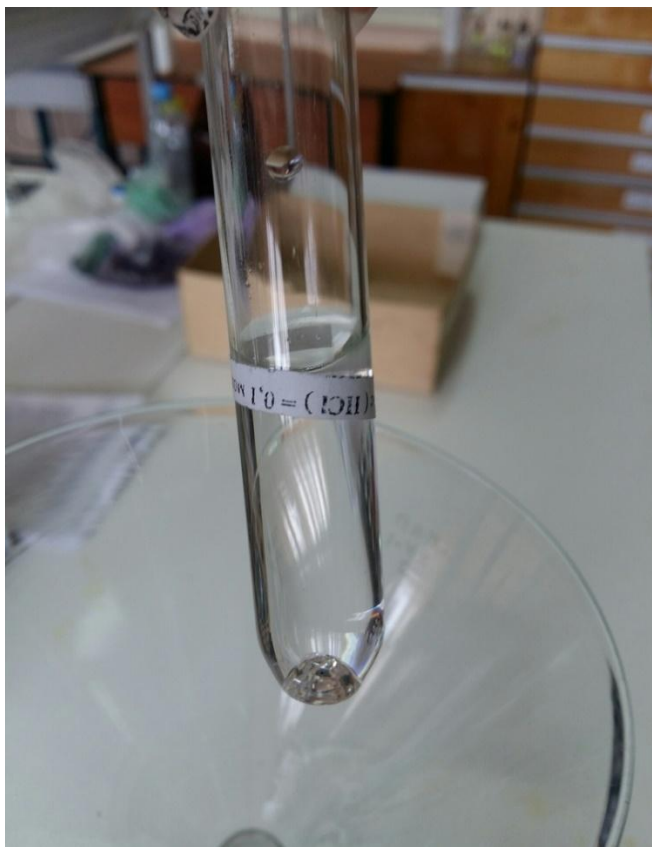


Рисунок 5 – Фиксанал 0,1 NHCl

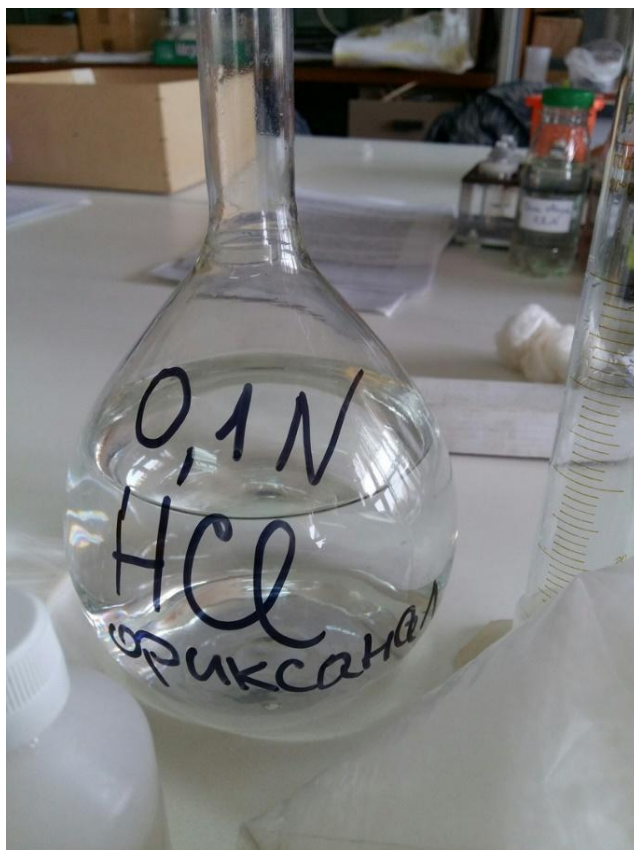


Рисунок 6- Приготовленный раствор фиксанта 0,1 N HCl

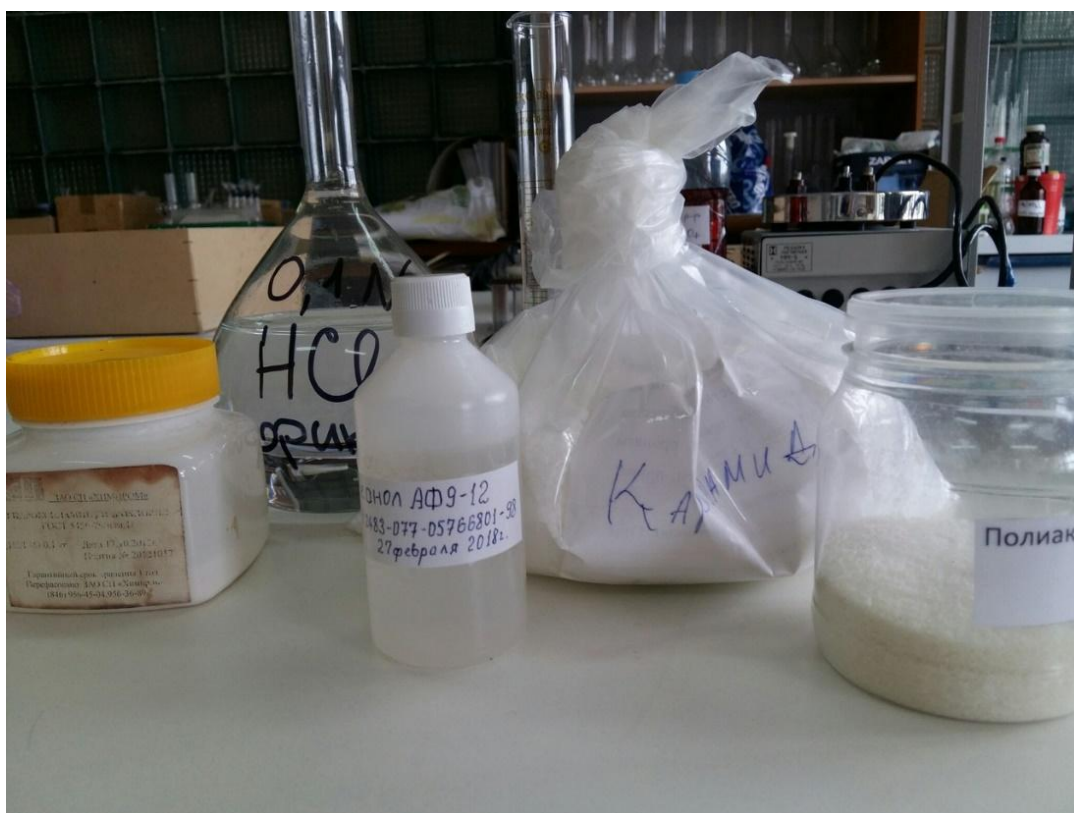


Рисунок 7- Используемые вещества, необходимые в проведении эксперимента

Результаты измерения начальной массы пластинок на рисунках 8,9.



Рисунок 8- Начало проведения эксперимента



Рисунок 9- Стальные пластинки, помещенные в агрессивную кислотную среду

Таблица 11 – Масса пластинок в начале эксперимента

№пп	Содержание раствора	Масса пластинки
1	HCl 0,1 N	10,20
2	HCl 0,1 N+ неонол	10,52
3	HCl 0,1 N + гидроксиламингидрохлорид	10,18
4	HCl 0,1 N+полиакриламид	10,15
5	HCl 0,1 N+карбомидоформальдегид	10,54

Исследование коррозионного процесса стали 09Г2С в растворе 0,1N HCl спустя неделю от начала эксперимента

Спустя неделю погружения стальных пластинок в агрессивную кислую среду взвесили пластинки. Полученные результаты внесены в таблицу 12.

Таблица 12 – Масса пластинок спустя неделю от начала эксперимента

№пп	Содержание раствора	Масса пластинки
1	HCl 0,1 N	10,03
2	HCl 0,1 N+ неонол	10,41
3	HCl 0,1 N + гидроксиламингидрохлорид	10,02
4	HCl 0,1 N+полиакриламид	10,01
5	HCl 0,1 N+карбомидоформальдегид	10,39

Исследование коррозионного процесса стали 09Г2С в растворе 0,1N HCl спустя две недели от начала эксперимента

По истечении двух недель от начала эксперимента было проведено повторное измерение массы пластинок. Результаты измерений представлены в таблице 13 (рисунок 10).



Рисунок 10- Окончание эксперимента

Таблица 13– Масса пластинок спустя 2 недели от начала эксперимента

№пп	Содержание раствора	Масса пластинки
1	HCl 0,1 N	10,01
2	HCl 0,1 N+ неонол	10,38
3	HCl 0,1 N + гидроксиламингидрохлорид	10,00
4	HCl 0,1 N+полиакриламид	10,00
5	HCl 0,1 N+карбомидоформальдегид	10,37

Таблица 14 – Сводная таблица по окончании эксперимента

№п п	Содержание раствора	Масса пластин ки	Масса пластинки через неделю от начала экспериме нта	Масса пластинки через 2 недели от начала экспериме нта	Обща я потер я масс ы
1	HCl (0,1 N)	10,20	10,03	10,01	0,19
2	HCl (0,1 N)+ неонол	10,52	10,41	10,38	0,14
3	HCl (0,1 N) + гидроксиламингидрохл орид	10,18	10,02	10,00	0,18
4	HCl (0,1 N) +полиакриламид	10,15	10,01	10,00	0,15
5	HCl (0,1 N)+карбомидоформаль дегид	10,54	10,39	10,37	0,17

Для расчета скорости коррозии была применена следующая формула 12:

$$v = \frac{m1 - m2}{S * t} \times 525600, \quad (12)$$

где m1 – начальная масса пластинки (г);

m2 – конечная масса пластинки (г);

S – площадь пластинки (м²); S = 0,16 м²

t – время эксперимента (мин).

Таблица 15- Расчет скорости коррозии в год

Содержание раствора	Скорость коррозии в год, г/м ² ·мин
HCl (0,1 N)	30,95
HCl (0,1 N)+ неонол	22,81
HCl(0,1 N)+ гидроксиламингидрохлорид	29,33
HCl (0,1 N)+полиакриламид	24,44
HCl (0,1 N)+карбомидоформальдегид	27,70

Изучив результаты эксперимента, наилучший результат проявил неонол. С добавлением неонола скорость коррозии уменьшилась. Различие от других проб небольшое, но в расчете на год этот результат более значим.

Данный эксперимент показал, что использование ингибитора приводит к замедлению коррозии под влиянием кислой среды. Следовательно, данный метод применим для хранения и транспортировки опасных грузов.

3.2 Расчет энергии активации ингибитора ИКФ- 1 в КФК-85

На предприятии ОАО «Тольяттиазот» был разработан ингибитора формальдегидной и солевой нитратной коррозии марки ИКФ-1.

Целью разработки ИКФ-1 была проблема появления окраски в формальдегидосодержащих продуктах при контакте раствора с углеродистой сталью.

По полученным данным таблицы 11 произведены расчеты энергии активации для 0 и 1,0 концентрации ИКФ-1 в КФК-85 при различных температурах (20, 70 °C).

Для расчета энергии активации был построен график зависимости $\ln k$ от $1/T$.

1) При 0 концентрации ИКФ-1(рисунок 11-12)

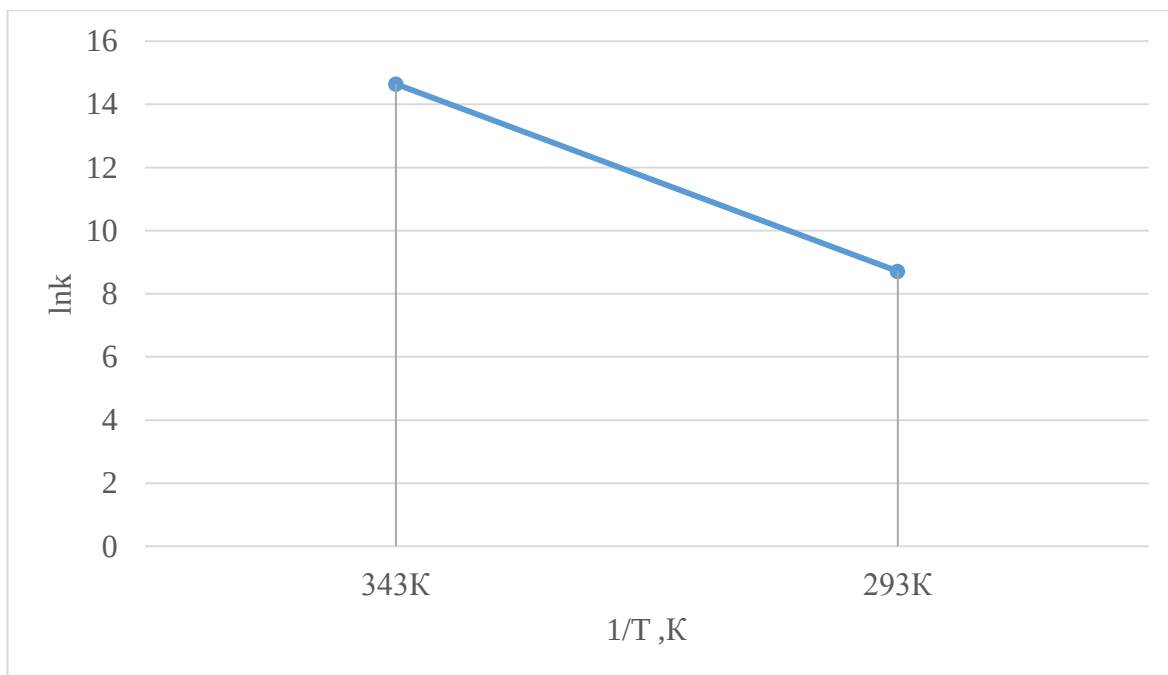


Рисунок 11- График зависимости $\ln k$ от $1/T$ для Ст3:

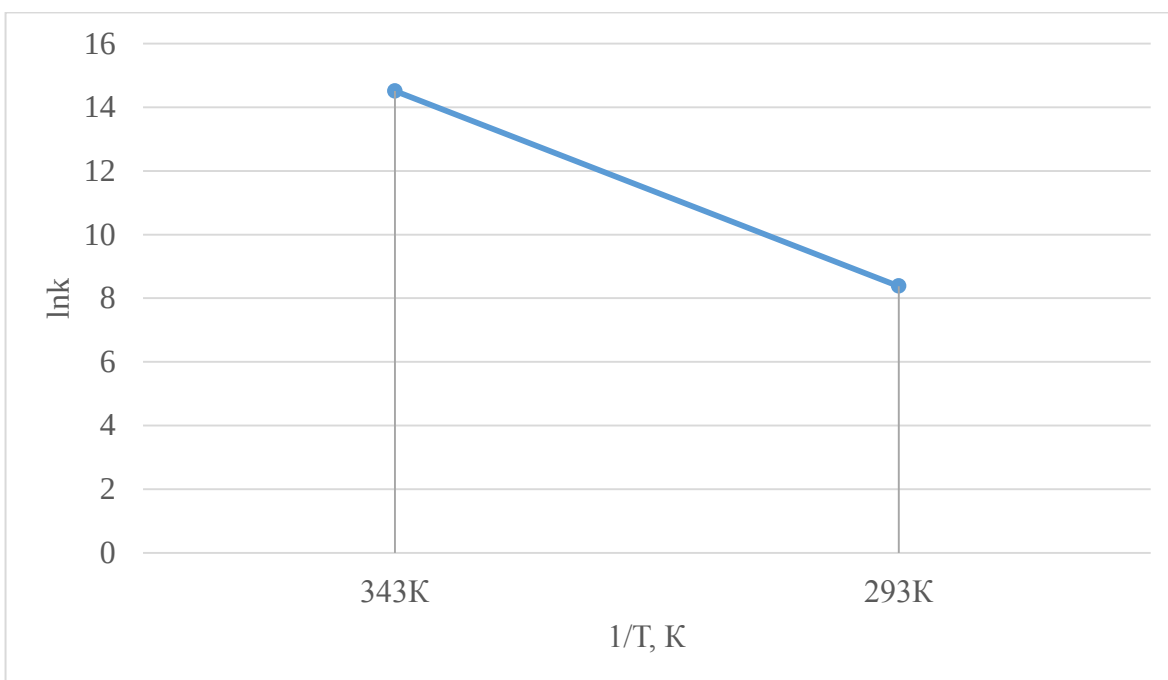


Рисунок 12 - График зависимости $\ln k$ от $1/T$ для 09Г2С

2) При 1,0 концентрации ИКФ-1(рисунок 13-14):

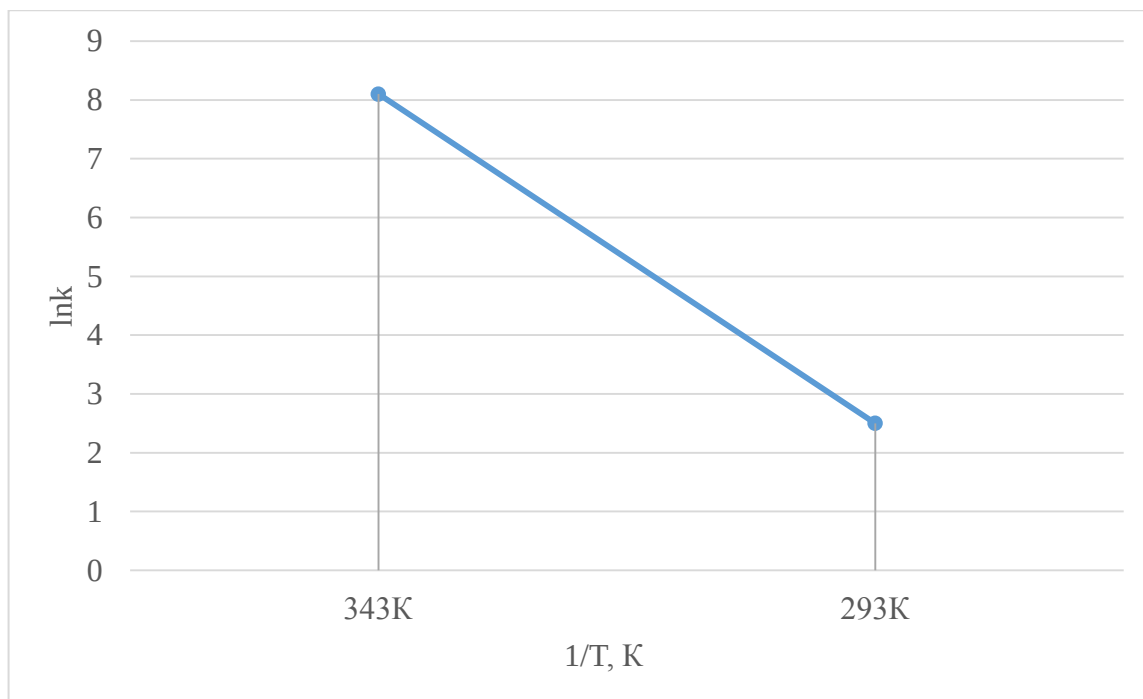


Рисунок 13 - График зависимости $\ln k$ от $1/T$ для Ст3

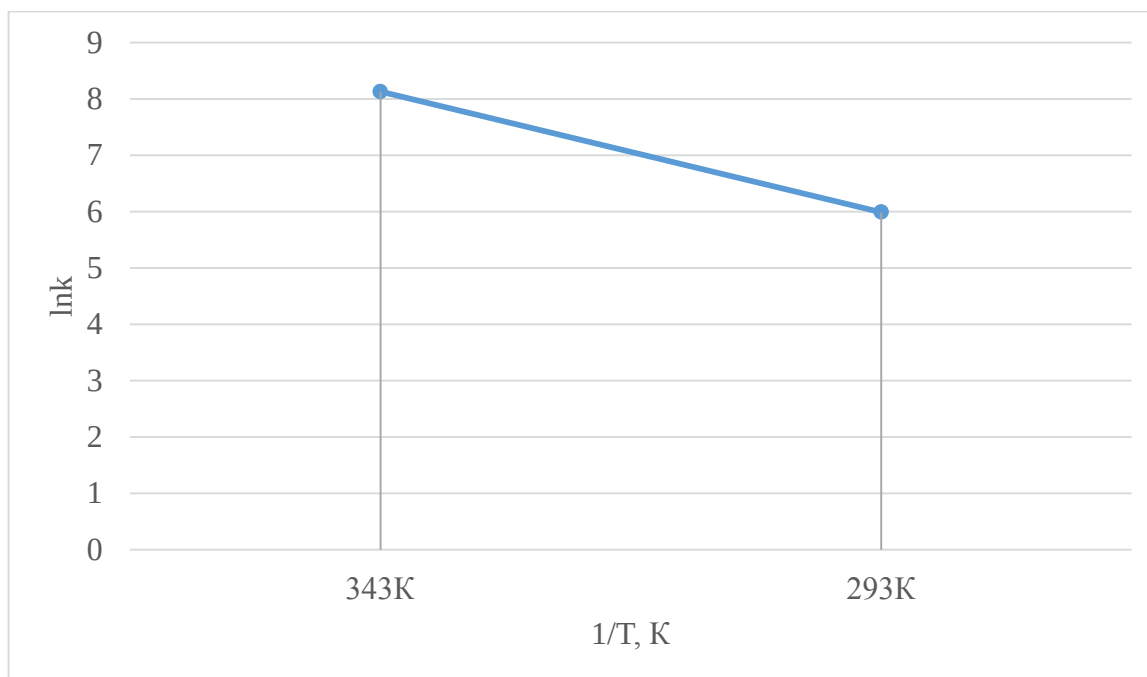


Рисунок 14 - График зависимости $\ln k$ от $1/T$ для 09Г2С

Для расчета энергии активации используют формулу константы скорости реакции (формула 13):

$$k = A e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (13)$$

Прологарифмируем уравнение (формула 14):

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (14)$$

Тогда энергию активации можно найти как tg угла между кинетической кривой и осью координат (формула 15):

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{E_a}{R}, \quad (15)$$

где $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$

Следовательно, энергия активации будет равна (формула 16)

$$E_a = \operatorname{tg} \alpha \times R \text{ Дж/моль} \quad (16)$$

Результаты расчета энергии активации по значениям исследования коррозионной активности карбомидоформальдегидного концентрата на образцах Ст3 и 09Г2С представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Значения энергии активации для Ст3 и 09Г2С при 0 и 1,0 концентрации ИКФ-1 в КФК-85

Концентрация ИКФ-1 в КФК-85	Ст3	09Г2С
0	98598,15 Дж/моль	101790,852 Дж/моль
1,0	28332,114 Дж/моль	35566,3845 Дж/моль

4 Технология использования ингибиторов коррозии углеродистых сталей типа

От характера разрушений металла при коррозии зависит выбор средства для его защиты. Такие методы подразделяются на:

- 1) изменение природы металла (легирование);
- 2) нанесение защитных покрытий;
- 3) электрохимическая защита;
- 4) изменение среды, вызывающей коррозию;

Легирование является действенным методом по борьбе с коррозией. Легированием вводят специальные вещества, которые способствуют пассивированию процессов коррозии и повышению жаропрочности материала. В качестве таких добавок в основном используют никель, хром и другие

Метод защитных покрытий также очень значительный по борьбе с коррозией. Для катодных металлических покрытий защищаемый металл активнее, чем металлическое покрытие, а для анодных менее активен. Наилучшим считается анодное покрытие, потому что коррозии подвергается сначала защитное покрытие. При неметаллическом покрытии как правило используют лакокрасочные покрытия, но при этом должны соблюдаться определенные требования, такие как устойчивость к высоким температурам, щелочам, кислотам и другим агрессивным средам.

При электрохимическом методе используется анодное и катодное протектирование, при котором происходит присоединение к металлическому изделию защитного металла. Такой метод используют в основном для защиты от коррозии трубопроводов, проходящих под землей, либо для конструкций, которые постоянно находятся в электролитах, которые используются в защите подземных трубопроводов, а также конструкций, постоянно находящихся в среде электролита.

Изменение коррозионной среды является эффективным методом борьбы с коррозией. Это достигается путем корректировки pH, добавления

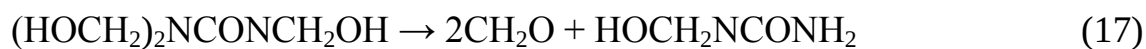
ингибиторов и деаэрацией. Защита от коррозии путем добавления ингибитора достигается благодаря адсорбции его на поверхности металла, за счет чего и снижает скорость коррозии.

В данной работе был использован метод изменения коррозионной среды. Экспериментально было доказано, что при добавлении ингибирующих веществ, скорость коррозии значительно замедляется. Наилучшими ингибиторами для кислотной коррозии являются ароматические и алифатические амины или альдегиды.

Технология производства ингибитора формальдегидной коррозии сталей.

Синтез ИКФ-1 протекает в одну стадию с использованием КФК -85, карбамида и аммиачной воды. Процесс является безотходным. [12]

При введении в КФК-85 аммиачной воды (которая является в данном случае щелочным агентом), происходит перераспределение метилолмочевин в сторону образования монометилольного производного [13]:



На поверхности металла протекает многоцентровая адсорбция, из-за строения соединений, входящих в полиамин. А благодаря высокому содержанию метиленаминных фрагментов обеспечивается достижение высокого антикоррозионного эффекта [14]. Что подтверждается в исследованиях коррозионной активности карбомидоформальдегидного концентрата да сталей Ст3 и 09Г2С, данные которых представлены в таблице 9.

Таблица 17 – Свойства ингибитора коррозии ИКФ-1

Температура, °С	Концентрация ИКФ-1 в КФК- 85, мас. %	Скорость коррозии ($\times 10^3$), мм/год
Сталь Ст3		
20	0	6,1
	0,2	2,7
	0,5	1,7
	1,0	0,6
45	0	114,1
	1,0	1,5
70	0	2300,1
	1,0	3,3
Сталь 09Г2С		
20	0	4,4
	0,2	2,5
	0,5	1,7
	1,0	0,4
45	0	97,2
	1,0	1,2
70	0	2010,7
	1,0	3,4

Технологическая схема производства ингибитора кислотной коррозии (рисунок 15).

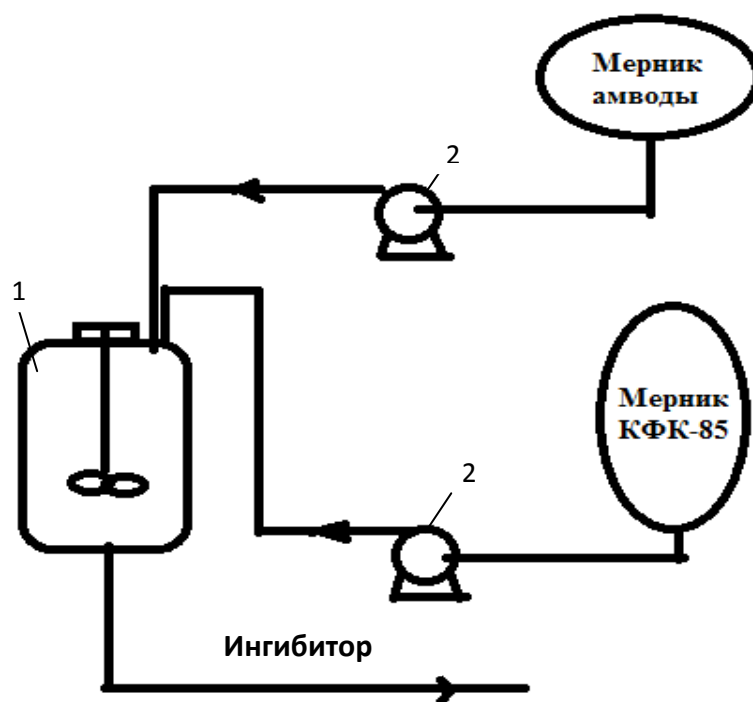


Рисунок 15- Технологическая схема производства ингибитора кислотной коррозии: 1- реактор, 2-насос

Технология использования ингибиторов коррозии углеродистых сталей типа Ст 3, Ст 5, Ст 20 и низколегированных сталей типа 09Г2С включает следующие операции:

1) Ручную, пескоструйную или дробеструйную очистку металлической поверхности от загрязнений и ржавчины;

При ручном методе используют стальные щетки и шлифовальные машинки.

При пескоструйной очистке поверхности применяется специальное оборудование, который представляет собой абразивоструйный аппарат, подающий поток сжатого воздуха с порошком. Абразив, подаваемый воздухом, зависит от особенностей обрабатываемой поверхности.

При обработке металлоконструкций в основном применяют мелкий песок либо другие похожие по структуре абразивные материалы. Также применяют очистку поверхности наиболее крупными абразивами-дробеструйной обработка.

2) Пассивацию остатков ржавчины ортофосфорной кислотой или составом;

Химический преобразователь ржавчины NOTEX используется для очистки проржавевших поверхностей стали, с параллельным фосфатированием и пассивацией поверхности, и для обработки окалины на сварных швах перед тем как наносится лакокрасочное покрытие.

За счет улучшения адгезии покрытия с металлом использование NOTEX повышает долговечность лакокрасочного покрытия и предотвращает коррозионные процессы под ним.

Его применяют для крупногабаритных аппаратов, цистерн и в случае труднодоступных мест перед покраской лакокрасочными изделиями.

3) Заливку в ёмкость (аппарат, цистерну) коррозионно-активной жидкости и ингибитора коррозии из числа наиболее эффективных;

4) Перемешивание композиции одним из способов, предусмотренных технологическим регламентом (рисунок 16).

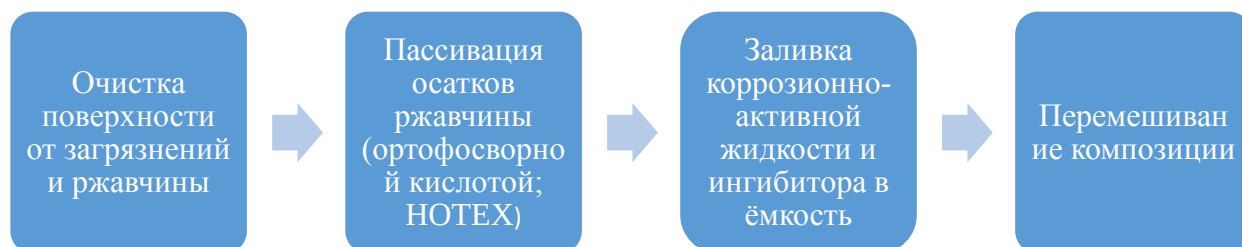


Рисунок16- Технологическая схема использования ингибиторов

Заключение

Коррозия металлов является серьезной проблемой в наше время. В особенности, когда из металлических материалов сооружают производственные аппараты и различные конструкции. Особую роль они имеют в химической промышленности, так как из них изготавливают цистерны, трубопроводы и различные аппараты, которые предназначены для хранения и транспортировки опасных веществ, которые в случае аварийной ситуации могут привести к серьезным экологическим проблемам. Поэтому разработка наиболее эффективного метода для защиты металла от потери массы при коррозии остается актуальной.

Один из методов продления службы металлических материалов является изменение коррозионной среды, путем добавления наилучшего ингибитора.

В ходе данного эксперимента было проверено какое из веществ наиболее эффективно предотвращает коррозионное воздействие кислоты на сталь, путем замедления скорости коррозии. В результате расчетов можно сделать вывод, что ингибитор ИКФ-1 является эффективной защитой от коррозии в кислой среде. А также устраняется проблема окрашивания карбамидоформальдегидного концентрата при контакте со сталью. При этом он является экономически выгодным, а также прост в получении.

Список используемых источников

- 1-Андреев, И.Н. Введение в коррозиологию: Учебное пособие. -Казань: Изд-во Казанского государственного технологического ун-та, 2004. -140 с.
- 3- Иванов, Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. – Л.:Металлургия, 2005. – 175 с.
- 4-Кофанова, Н.К., Коррозия и защита металлов. Уч. пособие. 2003год. 179 с.
- 5- Луканина, Т. Л., Овчинникова, Т. Т., Сигаев, В. Я., Общая химия.учеб. пособие Ч.2. 2 – е изд., испр. и доп., СПб, СПбГТУРП, 2006.
- 7-Полак, А.Ф. и др. Анतिकоррозионная защита строительных конструкций на химических и нефтехимических предприятиях, Уфа. Башкирское книжное издательство, 2003, 80 с.
- 8- Карпенко, В.Г., Василенко, И.И. - Коррозионное растрескивание сталей. «Техника», 2006, 192 с
- 9- Н.К. Кофанова-Коррозия и защита металлов. Учебное пособие для студентов технических специальностей. Алчевск, 2003, 181с
- 11- Патент №2288298 – Ингибитор коррозии углеродистых сталей "нарсен" в соляной кислоте.
- 12- С.В. Афанасьев, Ю.Н. Шевченко, В.А. Волков, и С.А. Соков, Ингибитор формальдегидной и солевой коррозии сталей - «Химическая техника», №2/2018
- 13- Коррозионная стойкость оборудования химических производств: Способы защиты оборудования от коррозии. Справ. изд./Под ред. Б.В. Строкана, А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1987. – 280 с.
- 14- Ингибиторы коррозии металлов. Под ред. Л.И. Антропова – Л.: Химия, 1968. – 264 с.

- 15- Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений. Справочник. Под ред. А.А. Герасименко. – М.: Машиностроение, 1987: Том 1, – 688 с.
- 16- Федосова Н.Л, Антикоррозионная защита металлов. – Иваново, 2009. – 187 с
- 17- Коррозия. Справочник. / Под ред. Л.Л. Шраера, перевод В.С. Синявского – М.: Металлургия, 1981. – 632 с.
- 18- Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. 2002.- 335 с
- 19- В.В. Экилик. Теория коррозии и защиты металлов Методическое пособие по спецкурсу. 2004.– 67с
- 20- Защита трубопроводов от коррозии: учеб. пособие для вузов/ Ф. М. Мустафин [и др.]. - СПб.: Недра, 2005 – 2007
- 21- Hassoune Mohammed. MATEC Web of Conferences 149, 01050 (2018);
- 22- Jonnie N. Asegbeloyin. Journal Materials. 2015;8(6):2918-2934 DOI 10.3390/ma8062918
- 23- Marko Chigondo, Journal of Chemistry, 2016, Article ID 6208937, 7 pages
- 24- Florica Simescu, Hassane Idrissi, Science and Technology of Advanced Materials. 2008;
- 25- Atria Pradityana, International Journal of Corrosion. 2016
- 26- Путилова И.Н., Балезин С.А., Баранник В.П. Ингибиторы коррозии металлов. М.: Госхимиздат, 1954. 185 с.
- 27- Рахманкулов Д.Л., Бугай Д.Е., Габитов А.И., Голубев М.В., Лаптев А.Б., Калимуллин А.А. Ингибиторы коррозии. - Уфа: Государственное издательство научно – технической литературы «Реактив», – 1997. – Т.1. – 296 с.
- 28- Левина Л.М. Противокоррозионная защита металлических конструкций. –М.: Машиностроение, 1984, 136 с.

- 29- Дизенко Е.И., Новоселов В.Ф., Тугунов П.И., Юфин В.А. Противокоррозионная защита трубопроводов и резервуаров. - М.: Недра, 1978. - 199 с.
- 30- Томашев Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. - М.: АН СССР, 1959.-59с
- 31- Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. – Л.: Химия, 1967. -С. 709.
- 32- Федорченко, В. И. Коррозия металлов / В.И. Федорченко. - М.: Бибком, 2009. - 655 с.
- 33- Хохлачева, Н. М. Коррозия металлов и средства защиты от коррозии. Учебное пособие / Н.М. Хохлачева, Е.В. Ряховская, Т.Г. Романова. - М.: ИНФРА-М, 2016. - 118 с.
- 34- Бахвалов, Г.Т. Коррозия и защита металлов / Г.Т. Бахвалов, А.В. Турковская. - М.: Metallurgizdat, 2001. - 400 с.
- 35- Решетников С.М. Ингибирование кислотной коррозии металлов. Ижевск: Удмуртия, -1980. -128с
- 36- Григорьев В.Г., Экилик В.В. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии. Ростов н/Д: Ростовский университет, -1978. -164с
- 37- Хайдарова Г.Р. Ингибиторы коррозии для защиты нефтепромыслового оборудования // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6.
- 38- Шевченко, А.А. Химическое сопротивление неметаллических материалов и защита от коррозии / А.А. Шевченко. - М.: КолосС, 2006. - 248 с
- 39- Мустафин, Ф.М. Защита трубопроводов от коррозии. В 2-х книгах. Том 2 / Ф.М. Мустафин, Л.И. Быков и др. - М.: Недра, 2007. - 708 с
- 40- Зарубина, Л.П. Защита зданий, сооружений, конструкций и оборудования от коррозии. Биологическая защита. Материалы, технологии, инструменты и оборудование. / Л.П. Зарубина. - Вологда: Инфра-Инженерия, 2015. - 224 с

41-Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии 2010: Учебное пособие / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. - М.: Физматлит, 2010. - 416 с

42- Клипов И.Я. Коррозия химической аппаратуры. Коррозионностойкие материалы: Уч. пособие. - М.: Машиностроение, 1967. 462 с

43- Попов Ю.А. Теория взаимодействия металлов и сплавов с коррозионно- активной средой. - М.: Наука, 1995. 200 с