



конденсированных фаз : автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Саратов, 2000. 48 с.

22. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов / пер. с англ.; под ред. И. П. Белецкой. М. : Мир, 1979. 712 с.

23. Ильин К. К., Курский В. Ф., Черкасов Д. Г., Синегубова С. И. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат калия – вода – диэтиламин // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82, № 3. С. 421–425.

УДК 620.193

## ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ РЯДА ТЕТРАЗОЛОВ НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ В ФОСФОРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Д. Н. Комов, Адиба А. Махмод<sup>1</sup>, А. А. Матикенова, Л. А. Исайчева, А. П. Кривенько, И. А. Казаринов

Саратовский государственный университет

<sup>1</sup>Университет Дияла, Ирак

E-mail: kazarinovia@mail.ru

Изучено влияние на процесс анодного растворения стали марки Ст3 в фосфорнокислых растворах следующих ингибиторов: ФТХ1 – 9-фенил-5,6,7,8-тетрагидротетразоло[5,1-*b*]хиноазолина, ФЦПЗ – 10-фенилтетразоло[5,1-*b*]циклопента[*d*]пиримидина, ФЦД6 – 10-фенилтетразоло[5,1-*b*]циклопента[*d*]-4,10-дигидропиримидина. Показано, что данные ингибиторы относятся к ингибиторам анодного типа (тормозят процесс анодного растворения металла и не оказывают влияния на катодный процесс выделения водорода). Установлено, что торможение процесса растворения стали при введении ингибитора происходит без изменения механизма реакции, а ингибирующий эффект связан с экранирующим эффектом и повышением перенапряжения электродных реакций в результате смещения значения  $E_{кор}$  в положительную область. На основе импедансных измерений показано, что с увеличением времени экспозиции ингибитора увеличивается сопротивление переноса заряда ( $R_2$ ) и уменьшается ёмкость двойного слоя ( $C_{dl}$ ). На основе данных о  $C_{dl}$  и  $R_2$  оценены защитный эффект ( $Z$ ) и степень заполнения поверхности электрода ингибитором ( $\theta$ ), которые сильно зависят от времени экспозиции. Ингибиторы ФЦПЗ и ФЦД6, исходя из полученных значений  $Z$ , можно отнести к ингибиторам со средним защитным эффектом.

**Ключевые слова:** коррозия стали, ингибиторы коррозии, фосфорнокислые растворы, импедансные измерения, тетразолы.

### Effect of Tetrazolic Corrosion Inhibitors on the Corrosion and Electrochemical Behavior of Steel in Phosphoric Acidic Solutions

D. N. Komov, Adiba A. Mahmmod, A. A. Matikenova, L. A. Isaicheva, A. P. Kriven'ko, I. A. Kazarinov

The influence of the following inhibitors on the process of anodic dissolution of St3 steel in phosphoric acidic solutions was studied: 9-phenyl-5,6,7,8-tetrahydrotetrazolo[5,1-*b*]quinazolin (PTQ1), 10-phenyltetrazolo[5,1-*b*]cyclohepta[*d*]pyrimidine (PCP3), and 10-phenyltetrazolo[5,1-*b*]cyclohepta[*d*]-4,10-dihydropyrimidine (PCD6). These inhibitors have been shown to be of anodic type (they inhibit anodic metal dissolution and do not affect the process

of cathodic hydrogen evolution). The steel dissolution inhibition by introducing the inhibitor has been found to proceed with the reaction mechanism unchanged, and the inhibitory effect is due to a shielding effect and an increase in the overvoltage of the electrode reactions due to a shift of  $E_{cor}$  towards positive values.

On the basis of our impedance measurements, it is shown that the charge transfer resistance ( $R_2$ ) increases and the double layer capacity ( $C_{dl}$ ) reduces when the inhibitor exposure time grows. The protective effect ( $Z$ ) and the filling degree of the electrode surface with inhibitor ( $\theta$ ), which are strongly dependent on exposure time, were estimated from our data on  $C_{dl}$  and  $R_2$ . The PCP3 and PCD6 inhibitors, on the basis of the  $Z$  values obtained, can be classified as inhibitors with moderate protective effect.

**Key words:** steel corrosion, corrosion inhibitor, phosphate solutions, impedance measurements, tetrazols.

### Введение

Нефтегазодобывающая промышленность является одним из наиболее крупных потребителей ингибиторов коррозии. Это связано с чрезвычайно большими объемами добываемой продукции и соответственно с большими объемами агрессивных сред, подлежащих ингибированию. Ингибиторы кислотной коррозии в нефтяной промышленности применяются для снижения скорости коррозионных процессов при добыче, хранении и транспортировке обводненной нефти, при кислотной обработке скважин для увеличения их продуктивности и др. [1]. Применение ингибиторов позволяет существенно повысить надежность и долговечность оборудования, не изменяя технологии процесса.

Применение растворов фосфорной кислоты при кислотной обработке нагнетательных скважин и нефтепромыслового оборудования имеет определенные преимущества, поскольку в этом





случае в широкой области рН возможна пассивация железа труднорастворимыми фосфатами [2, 3]. Однако эффективная защита металлов и сплавов в растворах фосфорной кислоты может быть достигнута только при дополнительном введении в рабочие растворы соответствующих ингибиторов.

Использование ингибиторов коррозии – химических соединений или их смесей, добавление которых в систему замедляет и даже подавляет коррозию металлов без существенного изменения содержания в ней коррозионных компонентов, является одним из эффективнейших химических способов борьбы с коррозией. Среди ингибиторов важное место занимают органические гетероциклические соединения класса азолов [4]. Они, как ингибиторы коррозии черных и цветных металлов, способны обеспечить их эффективную защиту в различных агрессивных средах. Относительно мало исследованы в качестве ингибиторов коррозии тетразолы; высокая реакционная способность и неплохая термостабильность позволяют надеяться на успехи в дальнейшем поиске среди них соединений, способных к противокоррозионной защите стали в растворах фосфорной кислоты.

Целью данной работы явилось изучение коррозионно-электрохимического поведения стали марки Ст3 в фосфорнокислых растворах и оценка влияния ингибирующих свойств замещенных тетразолов на этот процесс.

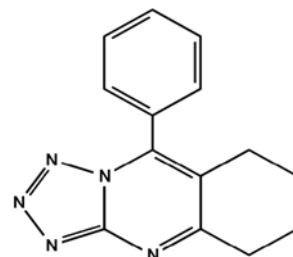
### Экспериментальная часть

Для электрохимических и импедансных измерений использовалась стеклянная трехэлектродная ячейка. В качестве рабочего электрода использовался образец стали марки Ст3 с рабочей поверхностью 2 см<sup>2</sup>. Зачистка поверхности электрода осуществлялась наждачной бумагой р300. После зачистки и обезжиривания поверхности этиловым спиртом электрод промывали бидистиллированной водой.

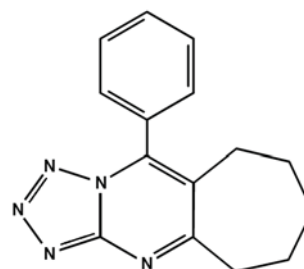
Вспомогательный электрод был выполнен из платиновой проволоки, скрученной в спираль. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения (ЭВЛ-1М1), имеющий потенциал +0.201 В (н.в.э.), который соединялся с рабочим отсеком ячейки с помощью агар-агарового мостика.

Рабочим электролитом служил 0.5 М раствор фосфорной кислоты, приготовленный разбавлением 15.1 М фосфорной кислоты (х.ч.) на бидистиллированной воде (рН 1.97). Далее рН раствора доводили до нужного значения добавлением в электролит кристаллического КОН.

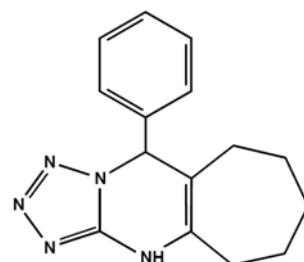
В качестве ингибиторов коррозии исследованы конденсированные гетероциклические соединения, фрагментарно включающие тетразольный цикл [5]:



– ингибитор ФТХ1 – 9-фенил-5,6,7,8-тетрагидротетразоло [5,1-б] хиназолина;



– ингибитор ФЦПЗ – 10-фенилтетразоло [5,1-б] циклогепта[d] пиримидина;



– ингибитор ФЦД6 – 10-фенилтетразоло[5,1-б] циклогепта[d]-4,10-дигидропиримидина.

При проведении экспериментов использовали различные концентрации ингибиторов, которые готовили растворением навесок этих веществ в ацетоне. Концентрация ингибиторов варьировалась в пределах 0.01–0.1 моль на литр раствора.

Поляризационные кривые снимались с помощью потенциостата ИРС-Pro, совмещённого с ПК специальным программным обеспечением, в потенциодинамическом режиме со скоростью наложения потенциала 3мВ/с. Диапазон потенциала изменялся от -1,6 до 2,1 В. Обработка результатов измерений проводилась с помощью программы Microsoft Excel.

Спектры импеданса снимались в диапазоне частот ( $\omega/2\pi$ ) 10кГц – 0,01 Гц с помощью электрохимического измерительного комплекса «Auto-



lab». Для обработки результатов применялась программа ZView.

Степень заполнения поверхности стали ингибитором ( $\Theta$ ) рассчитывалась по формуле [6–8]:

$$\Theta = (C_0 - C) / C_0 - C_1, \quad (1)$$

где  $C_0$ ,  $C$ ,  $C_1$  – емкости двойного слоя в растворе фона, т.е. в электролите без добавок ингибитора, в растворе с добавкой ингибитора и при максимальном заполнении электрода молекулами ингибитора.

Защитный эффект ингибиторов определялся на основе импедансных измерений по формуле [7, 8]:

$$Z, \% = 100[(R_{1, \text{инг}} - R_{1, \text{фон}}) / R_{1, \text{инг}}], \quad (2)$$

где  $R_{1, \text{фон}}$  и  $R_{1, \text{инг}}$  – сопротивление переноса заряда в анодной реакции в фоновом растворе и растворе, содержащем ингибитор.

### Результаты и их обсуждение

**Электрохимическое поведение стали в растворах фосфорной кислоты.** При исследовании электрохимического поведения стали марки Ст3 в 0.5 М растворе фосфорной кислоты было установлено, что потенциодинамическая поляризационная кривая имеет один ярко выраженный пик, отвечающий максимальной скорости анодного растворения металла в области потенциалов 0.35–0.4 В (рис. 1). За пиком следует резкое падение скорости анодного процесса, связанное с полной пассивацией электрода, вследствие образования на поверхности металла нерастворимой фосфатной плёнки. При потенциале 1.7 В начинается рост тока, что связано с разрядом воды, то есть с выделением кислорода на поверхности рабочего электрода. Потенциалу, равному  $-0.58$  В, соответствует потенциал коррозии  $E_{\text{кор}}$ . В области потенциалов от  $-0.58$  до  $-1.60$  В происходит катодное выделение водорода на рабочем электроде.

Поскольку скорость коррозии стали зависит от pH раствора, на рис. 2 приведены анодные поляризационные кривые процесса окисления стального электрода в растворе фосфорной кислоты с различным значением pH. Как видно из рис. 2, с увеличением pH скорость растворения стали уменьшается, а потенциал, отвечающий полной пассивации электрода, сдвигается в отрицательную область. Также следует отметить, что наклон кривой, отвечающий активному растворению металла, практически не меняется

с ростом pH от 2 до 5. Это свидетельствует об одном и том же механизме начальной стадии растворения стального электрода в растворах фосфорной кислоты.

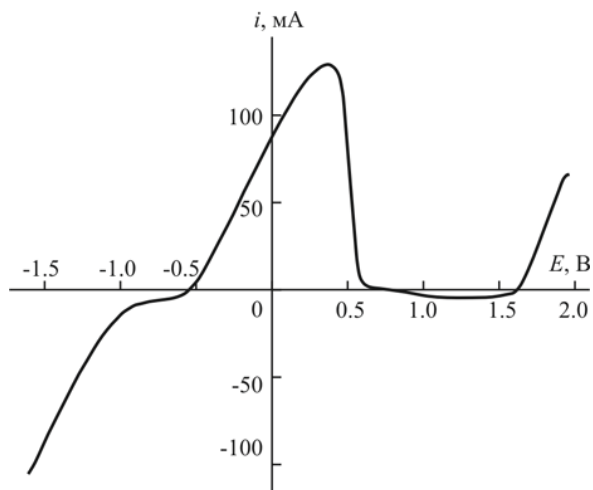


Рис. 1. Потенциодинамическая поляризационная кривая стального электрода (Ст3) в 0.5 М растворе фосфорной кислоты (pH 2.0, скорость развертки потенциала 3 мВ/с)

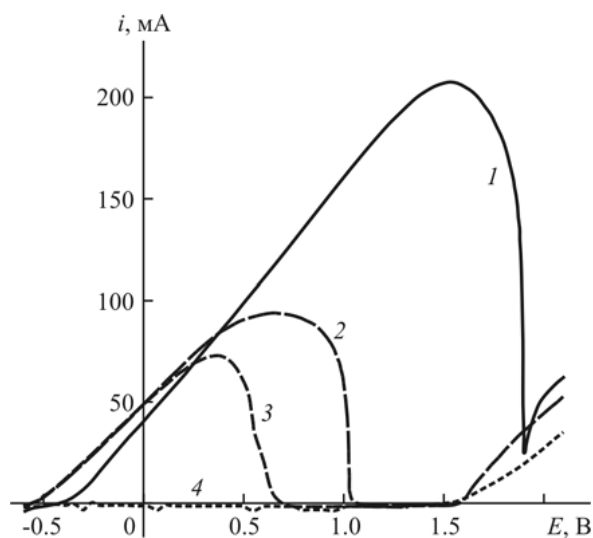


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые стального электрода (Ст3) в 0.5 М растворе фосфорной кислоты при различных значениях pH: 1–2; 2–4; 3–5; 4–6 (скорость развертки потенциала 3 мВ/с)

Для установления механизма анодного растворения стали в растворах фосфорной кислоты полученные зависимости были обработаны в тафелевских координатах для начальной анодной области потенциалов, в которой на поверхности электрода еще не образовались фазовые продукты (рис. 3).

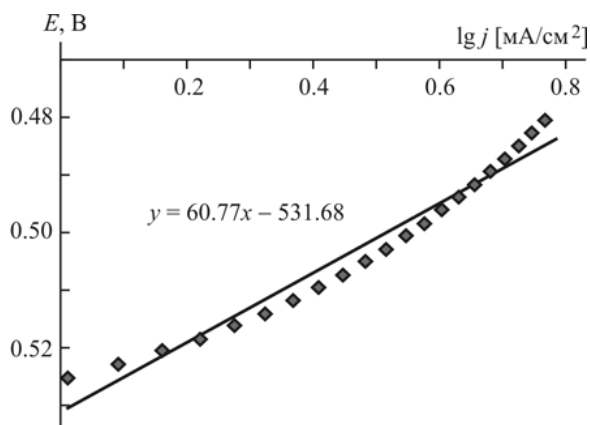
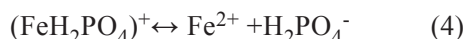


Рис. 3. Зависимость плотности тока начальной стадии анодного растворения стального электрода (Ст3) от потенциала в тафелевских координатах в 0.5 М растворе фосфорной кислоты

Рассчитанная величина наклона поляризационной кривой ( $dE/dlgj$ ) в этом случае приблизительно составила 0,060 В на порядок тока. Исходя из полученных данных механизм анодного растворения стали в растворах фосфорной кислоты может быть представлен следующей схемой [9]:



Скорость анодной реакции при таком механизме будет описываться уравнением:

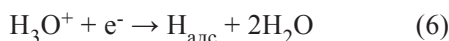
$$j = KC \exp(2\beta\phi F/RT), \quad (5)$$

из которого следует, что  $dE/dlgj = 0.059$  мВ на порядок тока, а это значение очень близко к экспериментально определенной величине. Также следует отметить, что при изменении pH раствора не было установлено изменение  $E_{\text{кор}}$ .

#### Кинетика катодного выделения водорода.

На рис. 4 приведены поляризационные кривые катодного выделения водорода на стальном электроде в растворе фосфорной кислоты. Из полученных данных следует, что pH раствора не влияет на этот процесс, а следовательно, и на механизм реакции.

Обработка полученных результатов в тафелевских координатах (рис. 5) показывает, что величина наклона поляризационной кривой ( $dE/dlgj$ ) для данного процесса равна 0,126 В на порядок тока, что соответствует механизму, при котором лимитирующей является стадия разряда ионов гидроксония [10]:



с последующей быстрой стадией рекомбинации:

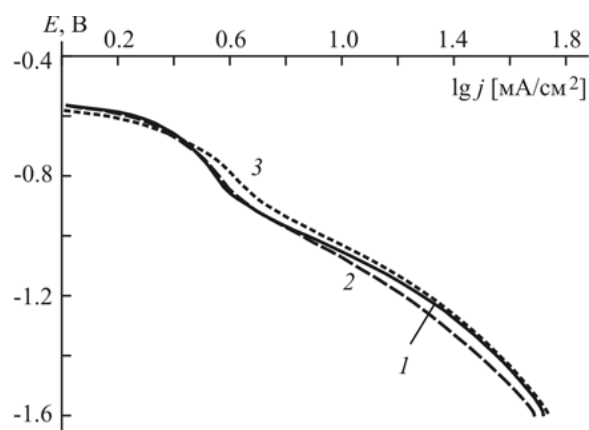
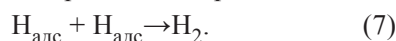


Рис. 4. Поляризационные кривые катодного выделения водорода на стальном электроде (Ст3) в 0.5 М растворе фосфорной кислоты при различных значениях pH: 1 – 2; 2 – 4; 3 – 5

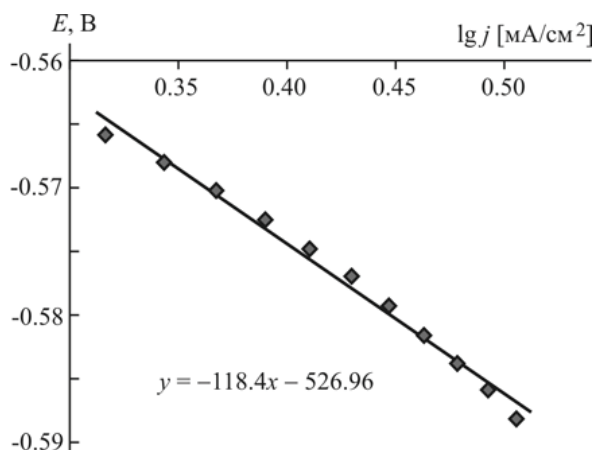


Рис. 5. Зависимость плотности тока процесса выделения водорода на стальном электроде (Ст3) от потенциала в тафелевских координатах в 0.5 М растворе фосфорной кислоты

На рис. 6 представлены анодные поляризационные кривые стального электрода (Ст3) в 0.5 М фосфорной кислоте (pH 4) в присутствии исследуемых ингибиторов (ФТХ1, ФЦПЗ, ФЦД6; концентрация ингибиторов 0.01 моль на литр раствора), перестроенные в тафелевских координатах. Во всех трёх случаях введение в электролит ингибитора приводит к снижению скорости анодного растворения стального электрода.

С увеличением концентрации ингибиторов наклон анодной поляризационной кривой ( $dE/dlgj$ ) не меняется (рис. 7), что свидетельствует о неизменном механизме анодного растворения стали. В то же время из полученных данных видно, что с увеличением концентрации ингибиторов потенциал коррозии ( $E_{\text{кор}}$ ) смещается в область

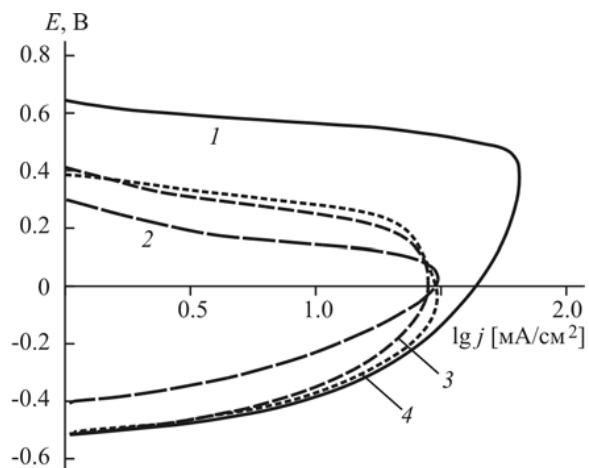


Рис. 6. Анодные поляризационные кривые стального электрода в 0.5 М растворе фосфорной кислоты (рН 4) с добавкой ингибиторов в тафелевских координатах (концентрация ингибиторов 0.1 моль/л): 1 – без ингибитора; 2 – ФТХ1; 3 – ФЦП3; 4 – ФЦД6.

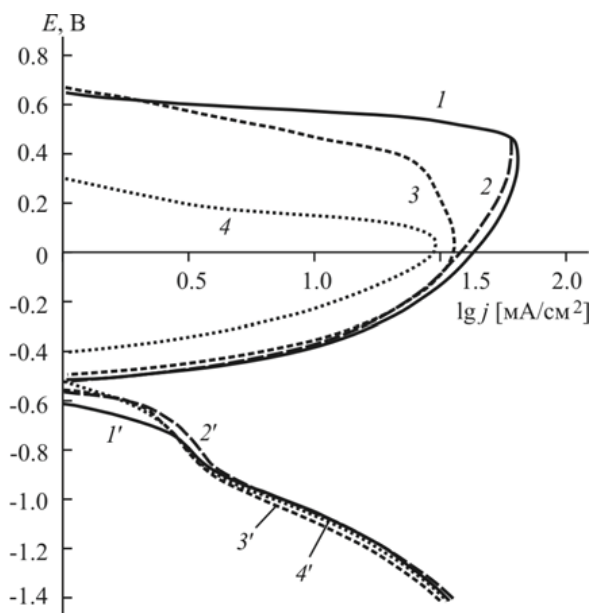


Рис. 7. Зависимость плотности тока анодного (1, 2, 3, 4) и катодного (1', 2', 3', 4') процессов на стальном электроде в 0.5 М растворе фосфорной кислоты (рН 4) от потенциала в присутствии ингибитора ФТХ1 с различной его концентрацией (моль/л): 1, 1' – без ингибитора; 2, 2' – 0.01; 3, 3' – 0.04; 4, 4' – 0.1

положительных потенциалов (табл. 1). Следует особо отметить, что ингибиторы не оказывают влияния на скорость катодного процесса. Это позволяет их отнести к ингибиторам анодного типа.

Смещение потенциала коррозии в положительную область свидетельствует о том, что на поверхности электрода адсорбируются положительно заряженные молекулы ингибитора.

Таблица 1

Значение потенциала коррозии ( $E_{кор}$ ) стального электрода в 0.5 М растворе фосфорной кислоты (рН 4) при различной концентрации исследуемых ингибиторов

Ингибитор	$C_{инг}$ , моль/л	$E_{кор}$ , В
ФТХ1	–	–0.580
	0.01	–0.553
	0.1	–0.480
ФЦП3	–	–0.580
	0.01	–0.561
	0.1	–0.512
ФЦД6	–	–0.580
	0.01	–
	0.1	–0.514

Следовательно, ингибиторы ФТХ1, ФЦП3 и ФЦД6 способны протонироваться в растворе фосфорной кислоты. Из сказанного выше следует, что ингибирующее действие данных веществ связано с повышением перенапряжения электродных реакций в результате смещения значения  $E_{кор}$  в положительную область, а также с экранирующим эффектом.

**Изучение влияния ингибиторов коррозии стали методом импедансной спектроскопии.** Для изучения природы ингибирующего эффекта при анодном растворении и коррозионном разрушении металлов эффективным методом является метод импедансной спектроскопии [7, 8]. На рис. 8 приведены годографы импедансов стального электрода, корродирующего в 0.5 М растворе фосфорной кислоты (рН 4) в отсутствие ингибиторов и с добавкой ингибиторов ФЦП3 и ФЦД6 при стационарном потенциале. Из рис. 8 видно, что на годографах импеданса корродирующей стали в присутствии и отсутствии ингибиторов имеются небольшие индуктивные дуги в области инфранизких частот переменного тока (см. рис. 8).

Поскольку индуктивный импеданс при потенциале коррозии наблюдается и в отсутствие ингибиторов, то причиной его появления является только изменение параметров анодной парциальной реакции при определенном соотношении переменного напряжения и парциальных откликов отдельных стадий многостадийного процесса [11].

На рис. 9 приведены годографы импедансов стального электрода, корродирующего в 0.5 М растворе фосфорной кислоты (рН 4) с добавкой ингибитора ФЦД6 ( $c=0.1$  моль/л) при различных временах выдержки электрода в электролите при стационарном потенциале. Из рис. 9 видно, что с увеличением времени экспозиции

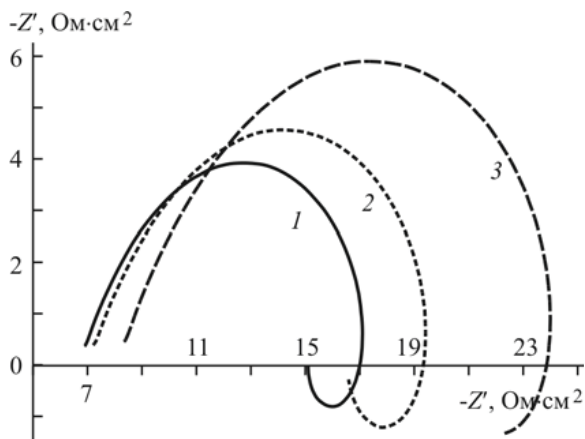


Рис. 8. Годографы импедансов стального электрода, корродирующего в 0.5 М растворе фосфорной кислоты (рН 4) при стационарном потенциале в отсутствие ингибиторов (1) и с добавкой ингибиторов (с=0.1 моль/л): 2 – ФЦПЗ; 3 – ФЦД6 (время выдержки 20 мин)

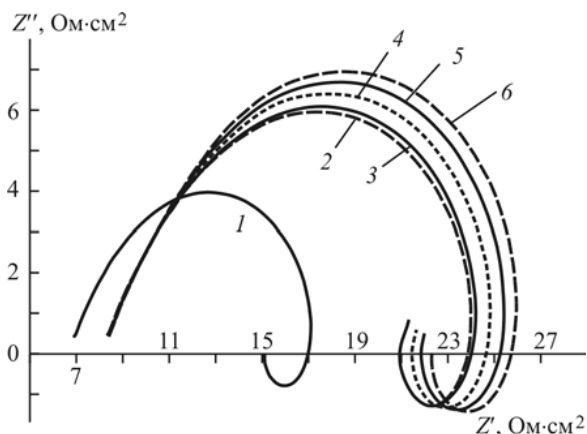


Рис. 9. Годографы импедансов стального электрода, корродирующего в 0.5 М растворе фосфорной кислоты (рН 4) при стационарном потенциале без ингибитора (1) и в присутствии ингибитора ФЦД6 (с=0.1 моль/л) при различных временах выдержки электрода в электролите (мин): 2 – 20, 3 – 30, 4 – 40, 5 – 50, 6 – 60

стального электрода в электролите, содержащем исследуемый ингибитор, возрастает импеданс электрохимического процесса.

Для интерпретации полученных импедансных спектров предложена следующая эквивалентная схема процесса коррозии стального электрода в растворе фосфорной кислоты в присутствии исследуемых ингибиторов (рис. 10).

В табл. 2 приведены рассчитанные значения элементов представленной эквивалентной схемы для корродирующих стальных электродов в 0.5 М растворе фосфорной кислоты в присутствии ингибиторов ФЦД6 и ФЦПЗ (с=0.01 моль/л) в зависимости от времени экспозиции электродов в электролите.

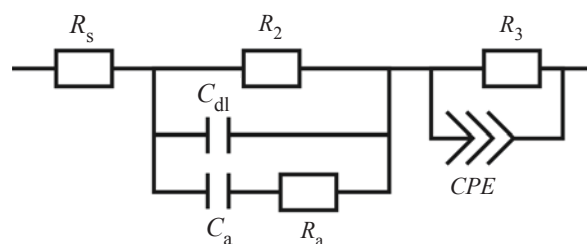


Рис. 10. Эквивалентная электрическая схема процесса коррозии стального электрода в 0.5 М растворе фосфорной кислоты (рН 4) в присутствии исследуемых ингибиторов:  $R_s$  – сопротивление электролита;  $R_2$  – сопротивление переноса заряда;  $C_{dl}$  – ёмкость двойного электрического слоя;  $C_a$  и  $R_a$  – ёмкость и сопротивление, описывающие вклад адсорбированного ингибитора; элементы  $R_3$  и  $CPE$  отвечают за индуктивный импеданс

Таблица 2

Рассчитанные значения элементов эквивалентной схемы для процесса коррозии стали в 0.5 М растворе фосфорной кислоты в присутствии ингибиторов ФЦД6 и ФЦПЗ (с=0.01 моль/л)

Элементы эквивалентной схемы	Фон	20 мин	30 мин	40 мин	50 мин	60 мин
	ФЦД6					
$R_s$ , Ом·см <sup>2</sup>	14.1	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0
$R_2$ , Ом·см <sup>2</sup>	19.9	30.6	33.0	35.7	38.6	42.1
$R_a$ , Ом·см <sup>2</sup>	–	18.0	18.4	18.8	19.3	19.9
$C_a$ , мкФ/см <sup>2</sup>	–	66.0	65.1	64.2	62.1	60.0
$C_{dl}$ , мкФ/см <sup>2</sup>	74.4	62.2	60.1	58.7	57.7	56.3
Элементы эквивалентной схемы	Фон	20 мин	70 мин	120 мин	240 мин	24 часа
	ФЦПЗ					
$R_s$ , Ом·см <sup>2</sup>	14.1	15.8	17.1	17.9	18.1	19.0
$R_2$ , Ом·см <sup>2</sup>	19.9	23.5	32.9	35.4	40.7	69.9
$R_a$ , Ом·см <sup>2</sup>	–	14.5	16.8	17.7	17.9	24.0
$C_a$ , мкФ/см <sup>2</sup>	–	83.3	77.2	76.9	76.0	49.0
$C_{dl}$ , мкФ/см <sup>2</sup>	74.4	62.1	51.9	50.0	48.9	47.5

Из данных табл. 2 видно, что с увеличением времени экспозиции стального электрода в растворе фосфорной кислоты с добавками исследуемых ингибиторов происходит увеличение сопротивления переноса заряда ( $R_2$ ), а также уменьшение ёмкости двойного слоя ( $C_{dl}$ ), что связано с увеличением адсорбции ингибиторов на поверхности электрода.

Из полученных значений  $R_2$  и  $C_{dl}$  по формулам (1) и (2) были рассчитаны степень заполнения поверхности ингибитором ( $\Theta$ ) и защитный эффект ( $Z$ ) (табл. 3).



Таблица 3

Зависимость степени заполнения поверхности ингибиторами ФЦПЗ и ФЦД6 ( $\Theta$ ) и защитного эффекта ( $Z$ ) от времени экспозиции стального электрода, корродирующего в 0.5 М растворе фосфорной кислоты в присутствии ингибиторов ( $c = 0.01$  моль/л)

Время экспозиции, мин	ФЦПЗ		ФЦД6	
	$\Theta$	$Z, \%$	$\Theta$	$Z, \%$
20	0.34	15.3	0.46	35.0
30	–	–	0.54	39.9
40	–	–	0.59	44.3
50	–	–	0.62	48.5
60	–	–	0.68	52.8
70	0.85	39.6	–	–
120	0.91	43.9	–	–
240	0.96	51.1	–	–
24 часа	$\approx 1.0$	71.6	–	–

Как видно из данных табл. 3, степень заполнения и защитный эффект ингибиторов очень сильно зависят от времени экспозиции. Исследуемые ингибиторы ФЦПЗ и ФЦД6, исходя из полученных значений  $Z$ , можно отнести к ингибиторам со средним защитным эффектом. Однако поиск более эффективных ингибиторов в ряду соединений указанного типа является перспективным.

### Выводы

1. Изучено электрохимическое поведение стали марки Ст3 в 0.5 М растворе фосфорной кислоты при различных значениях pH. Показано, что скорость анодного растворения стали уменьшается с увеличением значения pH. Однако величина наклона поляризационной кривой  $dE/dlgi$  не зависит от pH и составляет на начальной стадии процесса окисления электрода 0.060 В на порядок тока. Это указывает на то, что механизм анодного растворения стали не меняется с увеличением pH раствора и растворение стали происходит с участием дигидрофосфатных ионов с замедленной стадией отдачи двух электронов.

2. Изучено влияние ингибиторов: ФТХ1 – 9-фенил-5,6,7,8-тетрагидротетразоло[5,1-b]хиназолина, ФЦПЗ – 10-фенилтетразоло[5,1-b]циклогепта[d]пиримидина, ФЦД6 – 10-фенилтетразоло[5,1-b]циклогепта[d]-4,10-дигидропиримидина на процесс анодного растворения и коррозии стали марки Ст3 в растворе фосфорной кислоты. Показано, что данные ингибиторы относятся к ингибиторам анодного типа (тормозят

процесс анодного растворения металла и не оказывают влияния на катодный процесс выделения водорода). Установлено, что торможение процесса растворения стали при введении ингибитора происходит без изменения механизма реакции, а ингибирующий эффект связан с экранирующим эффектом и повышением перенапряжения электродных реакций в результате смещения значения  $E_{кор}$  в положительную область.

3. На основе импедансных измерений предложена эквивалентная электрическая схема процесса коррозии стали марки Ст3 в растворе фосфорной кислоты в присутствии исследуемых ингибиторов, позволившая рассчитать некоторые параметры процесса коррозии. Показано, что с увеличением времени экспозиции электрода в растворе фосфорной кислоты в присутствии ингибитора увеличивается сопротивление переноса заряда ( $R_2$ ) и уменьшается ёмкость двойного слоя ( $C_{dl}$ ). На основе данных о  $C_{dl}$  и  $R_2$  оценены защитный эффект ( $Z$ ) и степень заполнения поверхности электрода ингибитором ( $\Theta$ ). Полученные значения  $Z$  указывают на то, что ингибиторы ФЦПЗ и ФЦД6 можно отнести к ингибиторам со средним защитным эффектом.

### Список литературы

1. Гутман Э. М., Низамов К. Р., Гетманский М. Д., Низамов Э. А. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии. М.: Недра, 1983. 152 с.
2. Катревич А. Н., Флорианович Г. М., Колотыркин Я. М. Роль реакции образования солевого осадка в процессе активного растворения железа в растворах фосфатов // Защита металлов. 1974. Т. 10, № 3. С. 23–244.
3. Колотыркин Я. М., Попов Ю. А., Алексеев Ю. В. К вопросу о механизме пассивирования железного электрода в растворе фосфатов. I // Электрохимия. 1972. Т. 8, № 12. С. 1725–1730.
4. Кузнецов Ю. И., Казанский Л. П. Физико-химические аспекты защиты металлов ингибиторами коррозии класса азолов // Успехи химии. 2008. Т. 77, № 3. С. 227–240.
5. Матикенова А. А. Синтез 9-фенилтетразолохинозапинов различной степени насыщенности // Ломоносов-2013: материалы Междунар. молодежного форума. М.: МАКС Пресс, 2013.
6. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968. 333 с.
7. Кичигин В. И., Шерстобитова И. Н., Кузнецов В. В. Импеданс реакции выделения водорода на железном электроде в растворах серной кислоты. Чистые растворы H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> // Электрохимия. 1976. Т. 12, № 2. С. 249–255.



8. Кичигин В. И., Шерстобитова И. Н., Кузнецов В. В. Импеданс реакции выделения водорода на железном электроде в растворах серной кислоты // Электрохимия. 1976. Т. 12, № 5. С. 828–831.
9. Флорианович Г. М. Механизм активного растворения металлов группы железа // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. М. : ВИНТИ, 1978. Т. 6. С. 136–176.
10. Решетников С. М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л. : Химия. Ленингр. отд-е, 1986. 144 с.
11. Кичигин В. И., Кучукбаев Х. Г., Певнева А. В., Мельникова Е. И. Изучение действия ингибиторов кислотной коррозии методом измерения импеданса // Физико-химические основы действия ингибиторов коррозии : тез. докл. Первой Всесоюз. школы-семинара. 1–6 июня 1990 г. Ижевск, 1990. С. 38–47.

УДК 547.3

## СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОФОБНЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. В. Кружалов, С. Б. Ромаденкина, В. А. Решетов, М. В. Щипанова

Саратовский государственный университет  
E-mail: alexkruj@list.ru



Натуральный горючий сланец был подвергнут термической обработке для получения газообразного углеводородного продукта. Разработаны два способа гидрофобизации за счет обогащения углеводородной фракции горючего сланца Коцебинского месторождения природных сорбентов (бентонита, глауконита и др.). После обработки материалы проверялись на гидрофобность.

**Ключевые слова:** физическая химия, горючий сланец, синтетические и природные сорбенты.

### Ways of Preparation of Water-repellent Sorbents from Natural Materials

A. V. Kruzhlov, S. B. Romadenkina,  
V. A. Reshetov, M. V. Shchipanova

Natural slate was subjected to heat treatment for obtaining of gaseous hydrocarbon product. There are two ways to hydrophobization, due to the enrichment of the hydrocarbon fractions of oil shale Kotsebinskiy deposits of natural sorbents (bentonite, glauconite and others). After processing the materials were tested on hydrophobicity.

**Key words:** physical chemistry, shale oil, synthetic and natural sorbents.

В настоящее время известен целый ряд сорбентов – поглотителей растворенных нефтепродуктов. Как известно, физико-химические характеристики водных и неводных систем и климатические условия мира весьма разнообразны и соответственно требуют дифференцированного подхода к выбору оптимальных вариантов.

Получение новых типов сорбентов должно быть направлено на улучшение структурно-сорбционных и прочностных характеристик, на повышение избирательности к тем или иным веществам, на расширение ассортимента и упрощение технологии изготовления и удешевления производства промышленных адсорбентов, на

улучшение их эксплуатационных и потребительских свойств, на возможность регенерации сорбентов.

В качестве сорбентов используют активные угли, синтетические сорбенты и некоторые отходы производства (золу, шлаки, опоки, опилки и др.). Минеральные сорбенты – глины, силикагели, горючий сланец (НГС), алюмогели и гидроксиды металлов для адсорбции различных веществ из сточных вод используют сравнительно редко, так как энергия взаимодействия их с молекулами воды велика и иногда превышает энергию адсорбции [1].

Сравнительная характеристика наиболее известных сорбентов представлена в табл. 1.

Основными физико-химическими характеристиками сорбентов являются: плотность, удельная поверхность, адсорбционная емкость.

Из табл. 1 видно, что по этим параметрам природные сорбенты не уступают синтетическим, что показывает возможность применения природных в качестве адсорбентов.

Горючий сланец отличается от остальных сорбентов наличием в составе органической части, которая представлена керогеном в количестве до 35%. Но по остальным своим характеристикам не уступает ранее известным и применяемым сорбентам. Из этого следует, что данный вид сорбента, а именно натуральный горючий сланец Коцебинского месторождения, может быть использован в качестве сорбента для очистки водных и неводных сред на уровне с мировыми аналогами, а также может использоваться в качестве обогатителя ранее известных сорбентов.