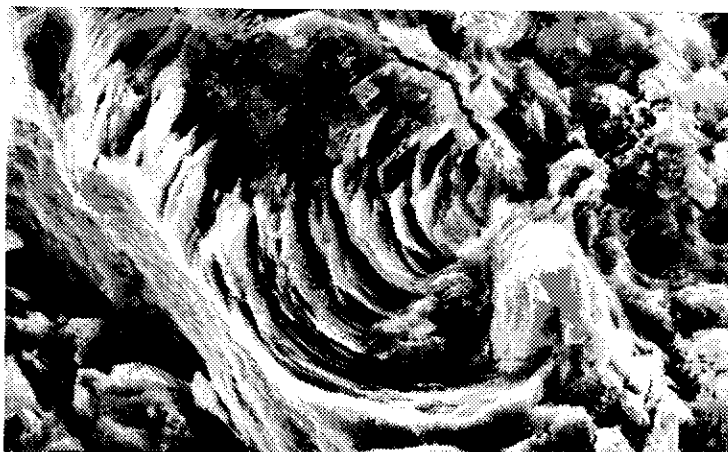


**Нанотехнологическое общество России
Европейская ассоциация геоинженеров (EAGE)
Парламентский Центр ФС РФ «Наукоемкие технологии,
интеллектуальная собственность»
Фонд содействия экономическому развитию им. Байбакова Н.К.
Центр Международной торговли**

**НАНОЯВЛЕНИЯ
ПРИ РАЗРАБОТКЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ:
ОТ НАНОМИНЕРАЛОГИИ И НАНОХИМИИ
К НАНОТЕХНОЛОГИЯМ**

**В рамках мероприятий, посвященных 100-летию со дня рождения
выдающегося организатора нефтегазовой промышленности и науки
Н.К.Байбакова
(1911-2008)**

**Материалы II Международной Конференции,
Москва, 21-22 октября 2010г.**



МОСКВА – 2010

ИССЛЕДОВАНИЯ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Наймушина Е.А., Волков К.А., Чаусов Ф.Ф., Шабанова И.Н.

Удмуртский государственный университет, Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск

Развита техника и методика рентгеноэлектронной спектроскопии для изучения природы металлокомплексных фосфорорганических ингибиторов коррозии и солейотложений на атомно-молекулярном уровне. Определена термическая стойкость ингибиторов коррозии и исследован механизм их термической деструкции, включающий разрушение фосфорорганического лиганда с отщеплением углеводородного фрагмента по связям C–P и образованием неорганических солей Zn.

Коррозия оборудования и сооружений в нефтегазовой промышленности является одной из основных причин снижения их работоспособности, вызывает значительные экологический ущерб и экономические потери [1]. Основным материалом для изготовления нефтепромыслового оборудования является сталь, коррозия которой в нейтральных водных средах происходит по электрохимическому механизму с кислородной деполяризацией. Таким образом, наноразмерные эффекты играют ключевую роль в протекании процессов коррозии нефтегазового оборудования, и поэтому в закономерностях ингибирования коррозии и солейотложений.

Нефтяные месторождения Удмуртской Республики содержат, в основном, высоковязкую нефть, и имеют широкий разброс по литологии, глубине залегания продуктивных пластов, характеристикам добываемых углеводородов и сопутствующей пластовой воды, обводнённости продукции, содержанию кислых газов в добываемом флюиде, причем характеристика фазовых составляющих добываемой продукции на протяжении технологической цепочки не остается постоянной. В результате активно протекающих коррозионных процессов необходимость ремонтов с заменой труб возрастает в несколько раз. Коррозионная ситуация на объектах служит основанием для разработки и внедрения антикоррозионных мероприятий, включающих различные методы и технологии защиты, направленных на повышение эксплуатационной надежности трубопроводных систем и нефтепромыслового оборудования. Поэтому надежное прогнозирование работоспособности промыслового оборудования и разработка эффективных способов защиты от коррозии должны основываться на системном анализе условий и кинетики коррозионных процессов в конкретных условиях.

В настоящее время убедительно доказано [2, 3], что наиболее эффективными ингибиторами коррозии стали в нейтральных и слабощелочных средах, являются металлокомплексные фосфорорганические соединения, а более конкретно – комплексы органофосфоновых кислот с цинком, которые позволяют эффективно предотвращать не только коррозию, но и отложения минеральных солей на поверхности оборудования. Из ингибиторов данного класса самое широкое распространение получил цинковый комплекс 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты (ZnOЭДФ). Оптимальными условиями применения этого ингибитора является интервал значений pH от 7,5 до 10 и содержание растворённого кислорода в воде 0,1-6,2 мг/дм³ [4].

Однако в отечественной литературе мало работ, посвящённых исследованию молекулярной структуры органофосфонатных комплексов цинка. Строение ZnOЭДФ было исследовано только методом спектроскопии КР в водном растворе [5], в результате чего и был сделан вывод об образовании координационной связи Zn–O при взаимодействии солей Zn с 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислотой (OЭДФК). Строение самой OЭДФК и её гидратных комплексов в водных растворах исследовано ИК- и КР-спектроскопическими и вискозиметрическими методами в [6]. Молекулярная структура комплексов OЭДФК с Cr(II), Cr(III), Zr и Ge была исследована методом ИК-спектроскопии (ИКС) [7-9]. За рубежом опубликованы работы [10, 11] по определению молекулярной структуры комплексов Mg, Ca, Zn, Sr и Ba с нитрилотриметиленфосфоновой кислотой методом рентгеноструктурного анализа (РСА), в которых определены межатомные расстояния и валентные углы. Однако использование этого метода для определения структуры ZnOЭДФ затруднено из-за сложности получения кристал-

лов ZnOЭДФ, пригодных для РСА. Отсутствие достоверных сведений о молекулярной структуре металлокомплексных фосфорорганических ингибиторов препятствует пониманию механизма их ингибирующего действия. Так, в [12] содержится мнение о том, что «...уникальная способность фосфоновых соединений ингибировать процесс кристаллизации карбоната кальция определяется близостью значений параметров кристаллической решётки CaCO_3 и фосфонат-иона, который имеет форму искажённого тетраэдра с осью симметрии третьего порядка». Однако из-за отсутствия достоверных данных о молекулярной структуре ZnOЭДФ эти сообщения нельзя принять как достоверные.

В связи с этим приобретает особую актуальность развитие метода рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС). РЭС является неразрушающим методом исследования, что особенно важно при исследовании метастабильных систем, в частности, элементоорганических и координационных соединений. Метод РЭС позволяет исследовать электронную структуру, химическую связь, ближнее окружение атома с помощью уникальных магнитных электронных спектрометров. Выбор электронного магнитного спектрометра обусловлен рядом преимуществ по сравнению с электростатическими спектрометрами, заключающимися в постоянстве светосилы и разрешающей способности вне зависимости от энергии электронов, высокой контрастности спектров. РЭС с использованием рентгеноэлектронного магнитного спектрометра является наиболее подходящим для решения поставленных задач. Интерпретация результатов, полученных методом РЭС, наиболее информативна при совместном использовании других методов исследования молекулярной структуры, в частности, ИКС.

Удмуртский государственный университет и Физико-технический институт УрО РАН располагают уникальным оборудованием для проведения исследований методом РЭС, не имеющим аналогов в мировой практике, включая автоматизированный рентгеноэлектронный магнитный спектрометр [13], представленный на рис. 1. Основные технические характеристики прибора: радиус электронной орбиты 100 см, аппаратное разрешение – 10^{-4} , светосила – 0,15%.

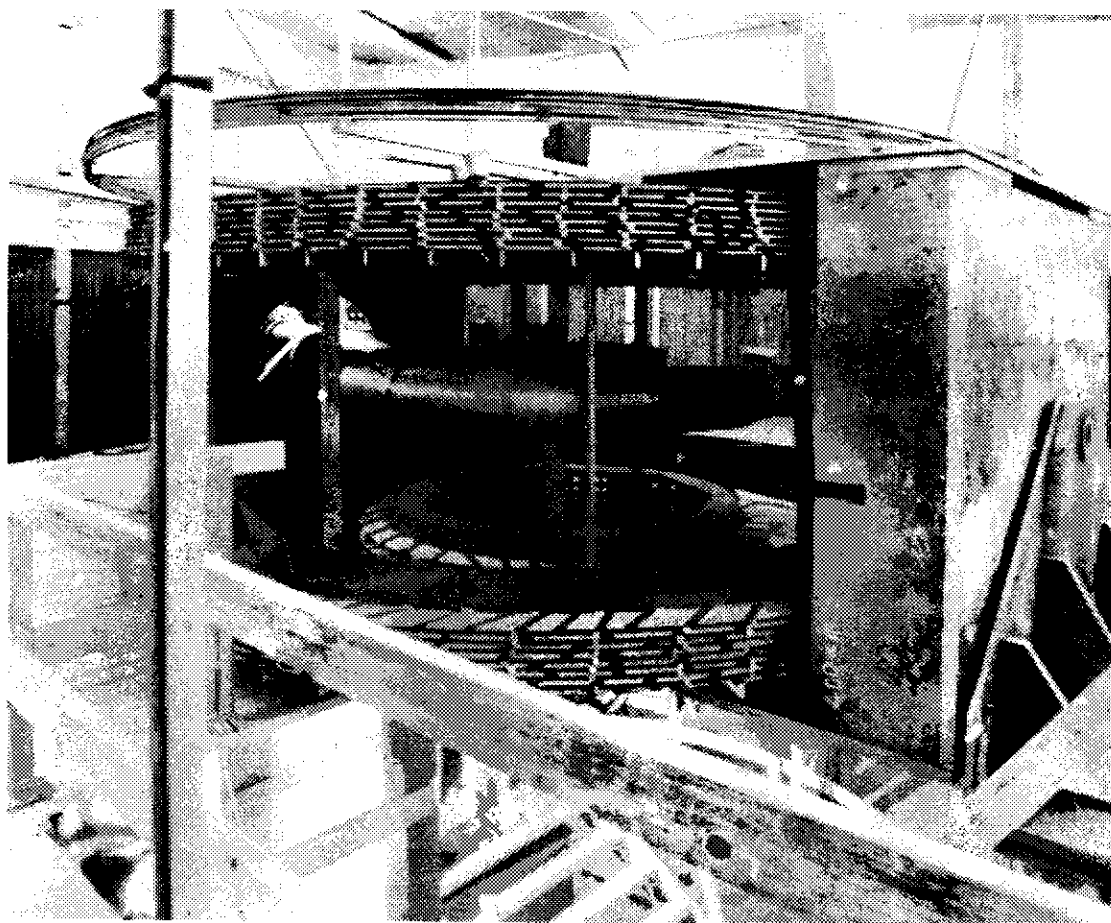


Рис. 1. Автоматизированный рентгеноэлектронный магнитный спектрометр.

Нами были исследованы образцы ингибитора «Опцион-313-2» производства ООО «Эко-энерго» (г. Ростов-на-Дону). Образцы представляли собой непроводящие элементоорганические соединения, на поверхности которых при воздействии рентгеновского луча возникает положительный заряд. Исследуемые образцы представляли собой мелкодисперсные порошки. В качестве подложки была выбрана медная подложка, так как медь является хорошим проводником и достаточно мягким материалом для нанесения на него образца. Исследуемый порошок втирался в рифленую медную подложку тонким слоем порядка 1 мкм.

Для того чтобы получить узкие, хорошо разрешенные спектры, необходимо было подобрать оптимальный режим съемки спектров. С одной стороны необходимо было повысить интенсивность спектров, т.е. увеличить режим и устранить эффект зарядки, а с другой стороны – избежать разогрева подложки и разрушения образца.

Поскольку образцы представляли собой элементоорганические соединения, одной из основных исследуемых линий была C1s-линия, и существующие методы избавления от зарядки поверхности образца нам не подходили. В нашем случае, чтобы исключить влияние эффектов зарядки, устанавливалась алюминиевая фольга на пути прохождения рентгеновского излучения между анодом рентгеновской трубки и поверхностью образца. При облучении фольги рентгеновским излучением выбиваются дополнительные электроны, которые нейтрализуют поверхностный положительный заряд. Предлагаемый нами метод избавления от зарядки образца оказался эффективным, о чем можно было судить по положению и ширине полученных спектров.

Разложение спектров на составляющие проводилось программой, основанной на методе наименьших квадратов. В программу для разложения закладываем энергетическое положение, ширину составляющих спектра и их интенсивности. Разложение осуществлялось по функциям Гаусса с максимальным приближением огибающей к экспериментальной кривой. Точность в определении положения пиков составляет 0,1 эВ. Вычитание интенсивности фона проводилось по стандартной методике, предложенной Д.А.Ширли. Ошибка в определении контрастности электронных спектров при этом составила не более 5%.

Для изучения температурной стабильности исследуемого образца рентгеноэлектронные спектры C1s, O1s, Zn2p_{3/2} и P2p исследовали при температурах 20-300°C.

Спектр C1s состоит из трех составляющих: C–H, C–P, C–O связей, увеличенное относительное содержание связей C–H и небольшое содержание C–O(H) связей объясняется поверхностным загрязнением.

Спектр P2p состоит из двух составляющих с соотношением интенсивностей 2:1, соответствующих связям P–O и P=O, из чего можно сделать вывод, что при координации фосфонатной группы атомом Zn сохраняется локализованная π-связь (ранее аналогичный вывод был сделан при исследовании структуры комплекса Cr(II)OЭДФ). Таким образом, группа симметрии фосфонатной группировки в действительности не включает ось третьего порядка и в зависимости от валентных углов может быть C_s=m (при ∠C–P–O = ∠C–P–O') или C₁=1 (при ∠C–P–O ≠ ∠C–P–O').

Спектр Zn2p_{3/2} анализировали в сравнении со спектром, полученным с поверхности металлического цинка. В качестве эталона использовали цинк металлический гранулированный квалификации «хч» по ГОСТ 989-75. Спектр ZnO, как это следует из литературы, незначительно сдвинут относительно максимума спектра Zn. Кроме максимума от ZnO в спектре исследуемого образца имеется максимум, смещенный в область больших энергий связи на 2 эВ, отражающий атомы Zn с большей степенью окисления. Это возможно при участии в химической связи кроме s и d-электронов цинка. На присутствие второго максимума указывает наличие shake-up сателлита со стороны больших энергий связи [15]. Следовательно атомы цинка в исследуемом образце присутствуют в двух состояниях ZnO и ZnO_x, различающихся своей координацией. Относительная интенсивность соответствующих максимумов 2:3.

Анализируя полученные результаты, можно предложить следующие модели молекулярной структуры ZnOЭДФ с межмолекулярными (I) и внутримолекулярными (II) связями (рис. 2).

Термическую стойкость ингибитора коррозии определяли, исследуя зависимость контрастности спектра C1s от температуры. При температуре 150-200°C относительная интенсивность спектра C1s резко падает, что свидетельствует об элиминации углеродного фрагмента.

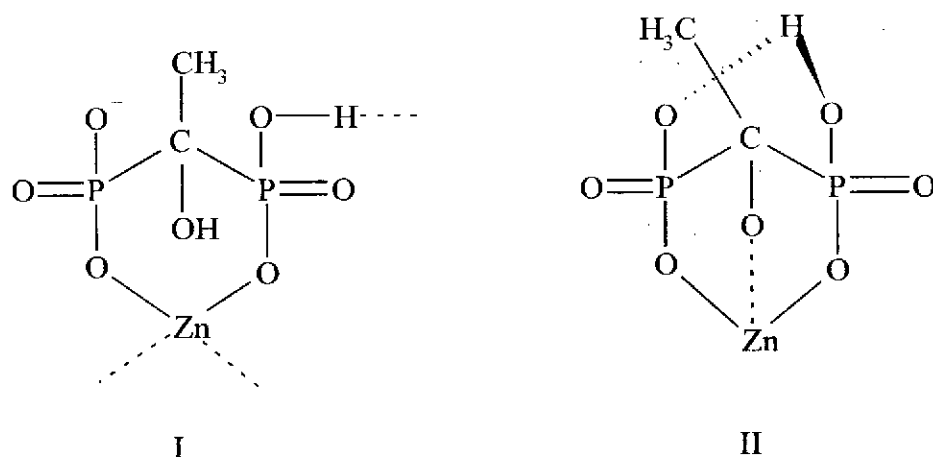


Рис. 2. Молекулярные структуры ZnOЭДФ с межмолекулярными (I) и внутримолекулярными (II) связями.

В спектре $Zn2p_{3/2}$ таких резких изменений не наблюдается, но уменьшается интенсивность максимума ZnO и увеличивается вклад ZnO_x . Их соотношение составляет 1:5. В спектре P2p уменьшается максимум со стороны больших энергий связи (P=O). Эти изменения свидетельствуют о том, что термическая деструкция ZnOЭДФ протекает с отщеплением углеводородного фрагмента по связям C–P. Органический фрагмент отщепляется, по-видимому, в форме C_2H_5OH , CH_3COH или CH_3COOH . Нелетучий остаток представляет собой неорганические соли Zn с кислотами фосфора различной степени окисления и протонирования ZnH_xPO_y , характеризующиеся выравниванием связей P–O и повышением координационного числа Zn в кристаллической структуре этих солей.

В результате проведенных исследований показано возможное направление уточнения молекулярной структуры исследуемых образцов и сделан вывод о возможности использования метода РЭС для выявления молекулярной структуры ингибиторов и её влияния на эксплуатационные показатели ингибиторов. В частности, при координации фосфонатной группы атомом цинка сохраняется локализованная π -связь P–O; фосфонатная группа не имеет оси симметрии третьего порядка; атом Zn может находиться в положениях с различной координацией.

Литература

1. Шкандратов В.И., Ким С. Антикоррозионная защита // Нефтегазовая Вертикаль, 2006, № 9-10.
2. Чаусов Ф.Ф. Способ защиты стального оборудования от коррозии в водных средах // Патент РФ № 2344199, МПК С23F 11/06, опубл. 20.01.2009, БИ № 2.
3. Балабан-Ирменин Ю.В., Липовских В.М., Рубацов А.М. Защита от внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей // М., Энергоатомиздат, 1999, 245с.
4. Чаусов Ф.Ф. // Изв. Вузов, Химия и химическая технология, 2008, т. 51, вып. 5, с.63-67.
5. Чаусов Ф.Ф. // Экология и промышленность России, 2009, № 2, с.8-12.
6. Мюнд Л.М., Бусько Е.А., Терехин С.Н., Бурков К.А. // Журнал прикладной спектроскопии, 1989, № 3, с.416-420.
7. Бусько Е.А., Мюнд Л.А., Терехин С.Н., Бурков К.А., Дятлова Н.М., Волкова Н.А. // Журнал неорганической химии, 1988, т. 33, вып. 3, с.603-607.
8. Попова Т.В., Смотрица Т.В., Денисова О.Н., Аксёнова Н.В. // Координационная химия, 2001, т. 27, № 1, с.42-45.
9. Jayswal A., Chudasama U. // Turkish J. of Chem., 2008, v. 32, № 1, pp.63-74.
10. Сейфуллина И.И., Марцишко Е.Э., Александров Г.Г., Сергиенко В.С. // Журнал неорганической химии, 2004, т. 49, № 6, с.928-937.
11. Demadis K.D., Katarachia S.D., Zhao H., Baran P., Raptis R.G. // Crystal growth and design, 2006, v. 6, № 4, pp.836-838.

12. *Demadis K.D., Katarachia S.D.* // Phosphorus, sulfur and silicon and the related elements, 2004, № 3, pp.627-648.
13. *Потанов С.А.* Комплексонный водно-химический режим систем теплоснабжения. Проблемы и решения // Материалы конференции «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования», М., ИРЕА, 2003, с.20-28.
14. *Trapeznikov V.A., Shabanova I.M., Zhuravlev V.A.* // Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2004, pp.731-734.
15. *Макарова Л.Г., Шабанова И.Н., Терехова Н.С.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2005, т. 71, № 5, с.26-28.
16. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Пер. с англ. под ред. *Бриггс Д., Сих М.П.* // М., Мир, 1987, 600с.
17. *Ферми Э.* Молекулы и кристаллы // М., Гос. изд-во иностранной литературы, 1947, 264с.