

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2528540

ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ И(ИЛИ) СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ

Патентообладатель(ли): **Чаусов Фёдор Фёдорович (RU), Сомов Николай Викторович (RU), Наймушина Екатерина Александровна (RU), Шабанова Ирина Николаевна (RU)**

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2013112453

Приоритет изобретения 19 марта 2013 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 23 июля 2014 г.

Срок действия патента истекает 19 марта 2033 г.

Врио руководителя Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'L.L. Kiriy', is written over the printed name.





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013112453/02, 19.03.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.03.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 19.03.2013

(45) Опубликовано: 20.09.2014 Бюл. № 26

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2115631 C1, 20.07.1998. RU 2458184
C1, 10.08.2012. SU 1490099 A1, 30.06.1989. US
3549538 A1, 22.12.1970

Адрес для переписки:

426065, г.Ижевск-65, а/я 3728, Чаусову Ф.Ф.

(72) Автор(ы):

Чаусов Фёдор Фёдорович (RU),
Сомов Николай Викторович (RU),
Наймушина Екатерина Александровна (RU),
Шабанова Ирина Николаевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

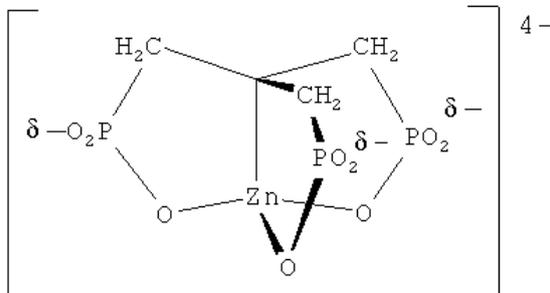
Чаусов Фёдор Фёдорович (RU),
Сомов Николай Викторович (RU),
Наймушина Екатерина Александровна (RU),
Шабанова Ирина Николаевна (RU)

(54) ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ И(ИЛИ) СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к ингибиторам коррозии стали с кислородной деполяризацией и образования накипи на основе комплексов нитрилотриметиленфосфоновой кислоты с цинком и предназначено, в частности, для защиты стальных частей технологического оборудования в нефтегазовой, химической, пищевой и других отраслях промышленности. Ингибитор коррозии и (или) солеотложений содержит ион нитрилотриметиленфосфонатоцинката формулы

или ион нитрилотриметиленфосфонатоцинката с димерной структурой формулы. Технический результат - получение эффективного ингибитора с повышенной термодинамической устойчивостью, однородной молекулярной структурой, постоянными и воспроизводимыми свойствами, устойчивого при хранении, не слеживающегося, не пылящего и легко растворимого в воде. 6 з.п. ф-лы, 7 табл., 8 ил., 2 пр.





FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013112453/02, 19.03.2013

(24) Effective date for property rights:
19.03.2013

Priority:

(22) Date of filing: 19.03.2013

(45) Date of publication: 20.09.2014 Bull. № 26

Mail address:

426065, g.Izhevsk-65, a/ja 3728, Chausovu F.F.

(72) Inventor(s):

**Chausov Fedor Fedorovich (RU),
Somov Nikolaj Viktorovich (RU),
Najmushina Ekaterina Aleksandrovna (RU),
Shabanova Irina Nikolaevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

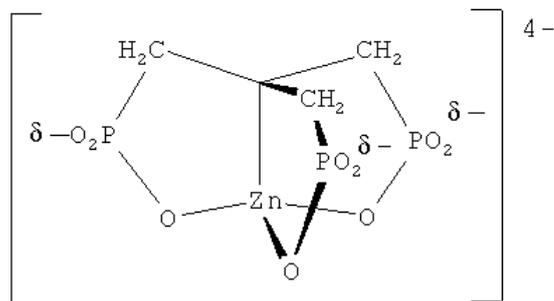
**Chausov Fedor Fedorovich (RU),
Somov Nikolaj Viktorovich (RU),
Najmushina Ekaterina Aleksandrovna (RU),
Shabanova Irina Nikolaevna (RU)**

(54) **CORROSION AND(OR) SCALE INHIBITOR**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to steel corrosion inhibitors with oxygen depolarisation and scaling based on complexes of nitrilotrismethylene phosphonic acid with zinc and is particularly intended to protect steel parts of equipment in oil and gas, chemical, food and other industries. The corrosion and(or) scale inhibitor contains a nitrilotrismethylene phosphonate zincate ion
o f f o r m u l a



or a nitrilotrismethylene phosphonate zincate ion with a dimeric structure.

EFFECT: obtaining an effective inhibitor with high thermodynamic stability, a uniform molecular structure, permanent and reproducible properties, storage stability, does not cake, does not produce dust and is easily soluble in water.

7 cl, 7 tbl, 8 dwg, 2 ex

Область техники

Изобретение относится к ингибиторам коррозии металлического материала, а также образования накипи, а более конкретно - к ингибиторам коррозии стали с кислородной деполяризацией и образования накипи на основе комплексов

5 нитрилотрисметилефосфоновой кислоты $N(CH_2PO_3H_2)_3$ с цинком. Изобретение может найти применение во многих отраслях народного хозяйства, в частности, для защиты стальных частей технологического оборудования в нефтегазовой, химической, пищевой промышленности; котлов, котельно-вспомогательного оборудования, теплообменников, трубопроводов и другого оборудования в энергетике и коммунальном хозяйстве; для
10 защиты от коррозии различных систем водоснабжения, градирен, брызгальных бассейнов и прочего, тому подобного.

Уровень техники

Ингибиторы коррозии и солейотложений на основе комплексов органофосфоновых кислот с d-металлами, преимущественно цинком, получили достаточно широкое
15 распространение. Однако большую трудность представляет получение на основе указанных ингредиентов комплексов с заранее заданной структурой, что необходимо для достижения воспроизводимости свойств - в первую очередь, необходимой противокоррозионной эффективности. Трудность эта обусловлена тем, что органофосфоновые кислоты, как и другие кислородные соединения фосфора, проявляют
20 склонность к образованию пространственных полимерных структур. Эти полимерные структуры плохо растворяются в воде и образуют осадки; а если растворяются, то в процессе растворения они склонны к комкованию и образованию нерастворимых агломератов. Получающиеся растворы содержат частицы ингибитора с непостоянным строением [1, стр.194, абз.1], и поэтому имеют непостоянные ингибирующие свойства.

25 Так, известен ингибитор коррозии углеродистой стали - цинкгексаметилендиаминтетраакисметилефосфонат [2]. Он имеет полимерную структуру, причем кислотные остатки гексаметилендиаминтетраакисметилефосфоновой кислоты $(HO_3PCH_2)_2N(CH_2)_6N(CH_2PO_3H)_2$ связывают друг с другом ионы цинка, каждый из
30 которых окружен шестью атомами кислорода в вершинах искаженного октаэдра [2, с.4469, аннотация, с.4470, фиг.1]. Атомы азота не принимают участия в координации иона цинка. Он дает замедление коррозии углеродистой стали от 7,28 мм/год в контрольном опыте до 2,11 мм/год в опыте с ингибитором [2, с.4471, левый столбец, абз.2], что не достаточно для многих областей практического применения.

35 Известна цинковая соль тетраметилефосфоновой кислоты [3, с.3364, фиг.7]. В этом веществе ион цинка окружен шестью молекулами воды, находящимися в вершинах октаэдра, а кислотный остаток

тетраметилефосфоновой кислоты $(HO_3PCH_2)_2N(CH_2)_4N(CH_2PO_3H)_2$ не принимает участия в координации иона цинка, то есть не входит в
40 комплекс с ионом цинка. Ингибирующие свойства данного соединения невысокие.

Известен ингибитор коррозии - цинковый комплекс нитрилотрисметилефосфоновой кислоты [4]. Этот ингибитор также имеет полимерную структуру $\{Zn[HN(CH_2PO_3H)_3(H_2O)_3]\}_x$ [4, с.255, левый столбец, абз.2], в которой кислотные остатки
45 нитрилотрисметилефосфоновой кислоты $H^+N(CH_2PO_3H)_3$ связывают друг с другом ионы цинка, каждый из которых окружен шестью атомами кислорода в вершинах искаженного октаэдра [4, с.255, фиг.1], причем три из этих атомов кислорода принадлежат двум различным кислотным остаткам нитрилотрисметилефосфоновой

кислоты, а три - молекулам воды. Атом азота не принимает участия в координации иона цинка. Описанный ингибитор дает замедление коррозии углеродистой стали от 2,5 мм/год в контрольном опыте до 0,9 мм/год в опыте с ингибитором [4, с.256, правый столбец, абз.1], что во многих случаях не достаточно для практики.

5 Наиболее близким к заявляемому техническому решению является состав для антикоррозионной обработки поверхности черных металлов [5]. Компонентами состава являются, масс.%, нитрилотрисметилефосфоновая кислота 18...22; окись цинка 3,2...4,0; едкий натр 5,5...6,5; вода - остальное. Состав готовят смешением компонентов, например, добавлением к водному раствору едкого натра суспензии окиси цинка и
10 раствора НТФ. Полученный раствор имеет рН 7,0...7,5 и плотность 1,2...1,25 г/см³. Описанный ингибитор получил весьма широкое распространение; он выпускается ООО «Экоэнерго» (г.Ростов-на-Дону) под торговыми марками Эктоскейл-450-1 (описанный водный раствор по техническим условиям ТУ 2439-004-24210860-05) и Эктоскейл-450-2 (аморфный порошок по техническим условиям ТУ 2439-006-24210860-2007, полученный
15 из водного раствора). В сравнительных испытаниях с другими ингибиторами коррозии и образования накипи [6, с.31, рис.2] описанный ингибитор показал наиболее высокую эффективность: снижение скорости коррозии от 0,16 мм/год в контрольном опыте до 0,010 мм/год при концентрации ингибитора 5 мг/дм³, или на 91%. При тех же условиях интенсивность кристаллизации карбоната кальция в присутствии ингибитора снижается
20 на 98%.

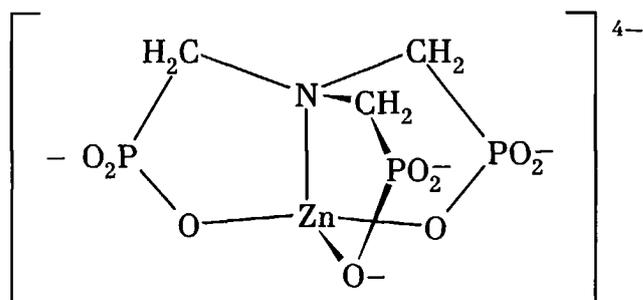
Однако описанному ингибитору присущи отдельные недостатки. Из-за отклонения соотношения ингредиентов (нитрилотрисметилефосфоновой кислоты и оксида цинка) от стехиометрического в ингибиторе содержатся частицы комплексных и других
25 соединений с различной структурой, что препятствует получению продукта со стабильными, воспроизводимыми свойствами. По этой причине состав и свойства ингибитора варьируют от партии к партии. Наличие в составе продукта свободной кислоты делает возможным ее агрессивное воздействие на металл, что проявляется как
30 снижение защитных свойств ингибитора. Также, из-за неоднородности состава и строения описанного ингибитора его невозможно выделить в кристаллической форме - он представляет собой аморфный порошок, сильно пылящий при обработке и хранении. Строение описанного ингибитора идентично вышеописанным. Он склонен к
35 образованию полимерных структур, вследствие чего его растворение в воде затруднено: для приготовления водного раствора требуется горячая вода и интенсивное перемешивание. При недостаточно интенсивном перемешивании порошок образует
40 сгустки, постепенно цементирующиеся и превращающиеся в практически нерастворимые агломераты. Наконец, описанный ингибитор имеет недостаточно высокую термодинамическую стабильность: он начинает частично распадаться уже при температуре 240°C, что недостаточно для применения во многих паровых котлах. Это
45 объясняется недостаточно высокой прочностью связей в координационном окружении цинка; повысить прочность молекулы ингибитора, его термодинамическую устойчивость и эффективность ингибирования коррозии и образования накипи было бы можно, соединив атом азота (имеющий неподеленную электронную пару) и атом цинка донорно-акцепторной связью; но для этого необходимо изменить строение валентных
электронных оболочек атомов азота и цинка.

Раскрытие изобретения

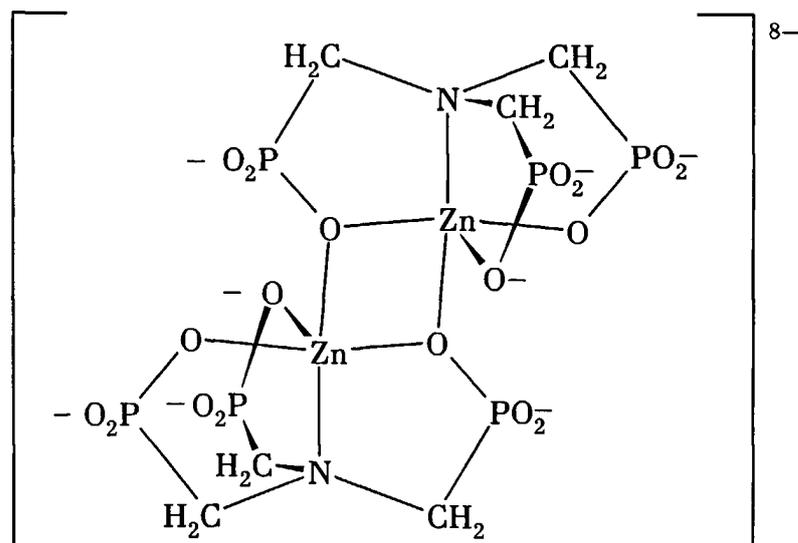
Задачей, на решение которой направлено данное изобретение, является повышение термодинамической устойчивости и эффективности ингибитора и удобства в обращении с товарным продуктом.

Техническим результатом, который достигается заявляемым изобретением, является получение эффективного ингибитора коррозии стали с кислородной деполаризацией и образования накипи, обладающего повышенной термодинамической устойчивостью, однородного по молекулярной структуре, обладающего постоянными и воспроизводимыми свойствами, который может быть выделен в кристаллической форме, устойчивого при хранении, не слеживающегося, не пылящего и легко растворимого в воде.

Технический результат достигается тем, что ингибитор коррозии и (или) солеотложений содержит ион нитрилотрисметилефосфонатоцинката формулы



или ион нитрилотрисметилефосфонатоцинката с димерной структурой формулы

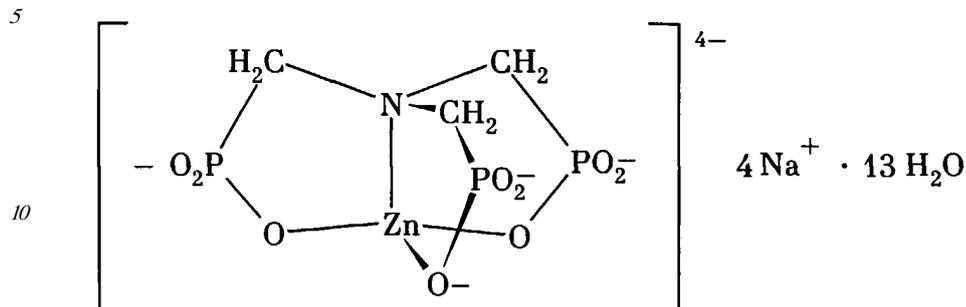


35 То, что заявляемое соединение содержит донорно-акцепторную связь N-Zn, при этом атом цинка координирован с образованием трех пятичленных циклов, для которых указанная связь N-Zn является общей, является новым по сравнению с прототипом.

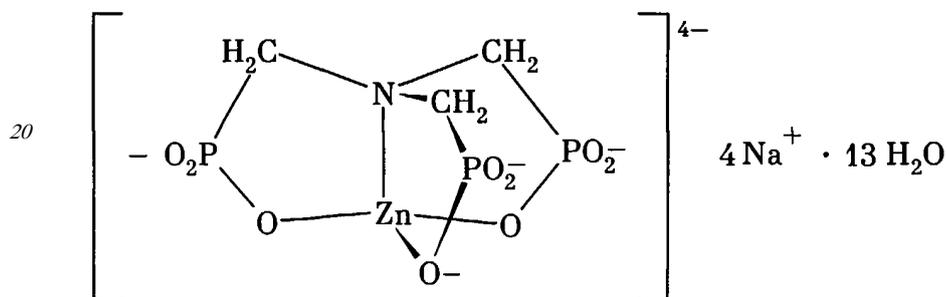
40 Благодаря наличию прочной донорно-акцепторной связи N-Zn молекулярная структура заявляемого ингибитора является более термодинамически устойчивой по сравнению с прототипом; его разложение начинается лишь при температуре свыше 200°C. Образование этой связи позволяет также повысить электронную плотность вокруг иона цинка, что повышает способность ингибитора к хемосорбции на поверхности стали с образованием поверхностного донорно-акцепторного комплекса, что повышает эффективность ингибирования коррозии. То, что ингибитор однороден по молекулярной структуре, позволяет получать его в кристаллической форме, которая устойчива при хранении, не пылит и не слеживается. То, что структура ингибитора не является полимерной, обеспечивает его легкую растворимость в воде без образования нерастворимых осадков. Таким образом, новой совокупностью существенных признаков

достигается заявляемый технический результат.

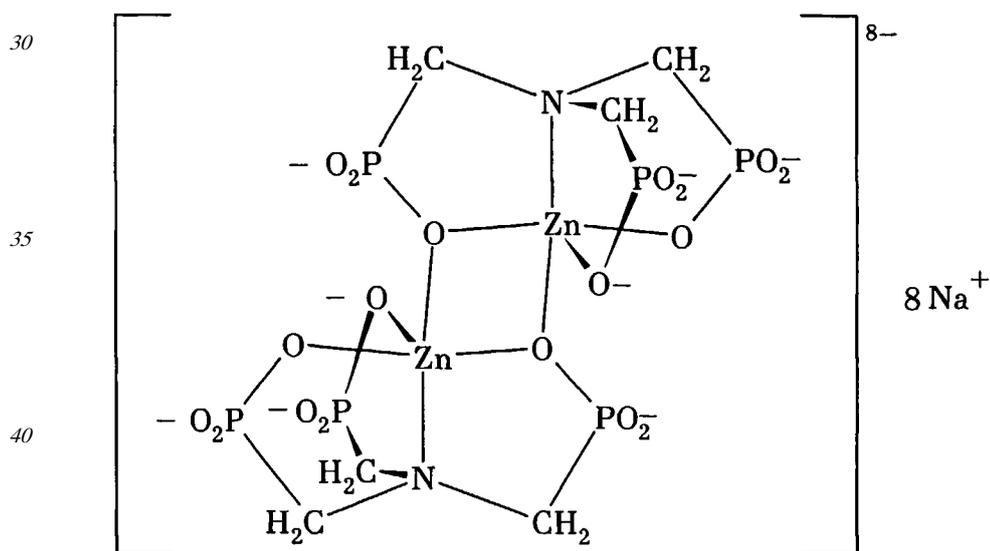
В частном случае осуществления заявляемого изобретения ингибитор коррозии и (или) солеотложений содержит тетранатрий нитрилотрисметилефосфонатоцинкат с формулой



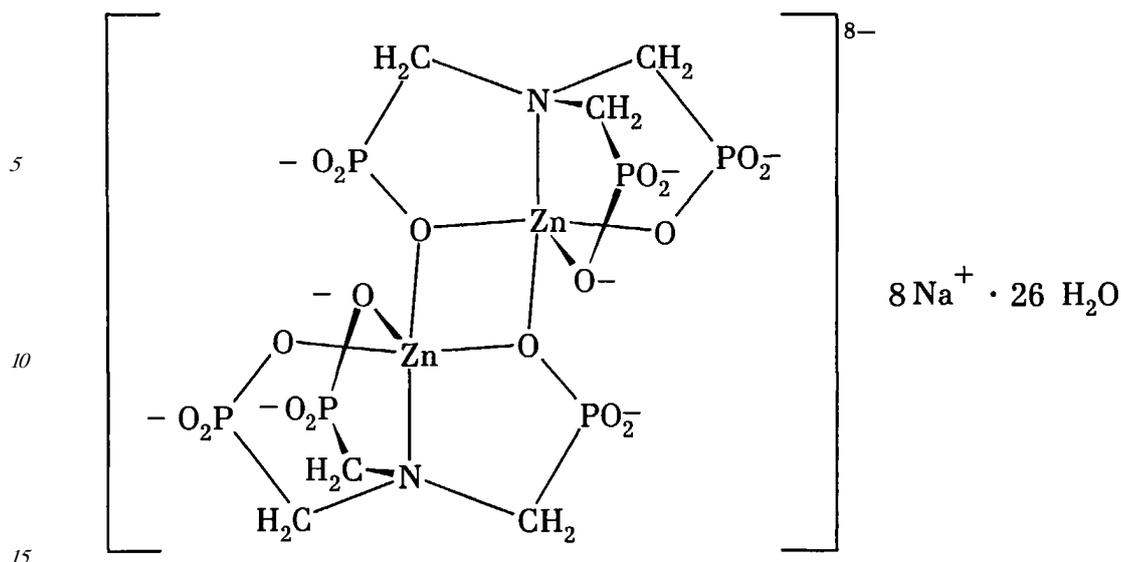
15 В частном случае осуществления заявляемого изобретения ингибитор коррозии и (или) солеотложений содержит тетранатрий нитрилотрисметилефосфонатоцинкат в виде кристаллогидрата с формулой



30 В частном случае осуществления заявляемого изобретения ингибитор коррозии и (или) солеотложений содержит тетранатрий нитрилотрисметилефосфонатоцинкат димерной структуры формулы



45 В частном случае осуществления заявляемого изобретения ингибитор коррозии и (или) солеотложений содержит тетранатрий нитрилотрисметилефосфонатоцинкат димерной структуры в виде кристаллогидрата формулы



В частном случае осуществления заявляемого изобретения цинк координирован в окружении пяти атомов, находящихся в вершинах искаженной тригональной бипирамиды, в одной из вершин которой находится атом азота, а в другой вершине и в углах основания находятся четыре атома кислорода, при этом расстояния вышеуказанных атомов от атома цинка следующие: N-Zn - 0,22541...0,22556 нм, O-Zn - 0,19875...0,20883 нм, и углами между связями: N-Zn-O (в основании пирамиды) - 82,47...87,14°, O (в основании пирамиды) - Zn-O (в основании пирамиды) - 114,46...128,85°, O (в вершине пирамиды) - Zn-O (в основании пирамиды) - 80,83...102,71°.

В частном случае осуществления заявляемого изобретения валентные электроны состояния замещают 3d4sp³-гибридные состояния.

Краткое описание чертежей

На фиг.1 приведена молекулярная структура ингибитора по заявляемому изобретению, определенная методом рентгеноструктурного анализа. Для упрощения чертежа атомы водорода условно не показаны.

На фиг.2 приведена структура иона нитрилотрисметилефосфонатоцинката, включающего кислотный остаток нитрилотрисметилефосфоновой кислоты и ион цинка. Эта структура является отличительным признаком заявляемого ингибитора. Атомы водорода не подписаны, они условно обозначены гладкими шариками. Для пояснения образования димерной структуры показан также один из атомов кислорода, входящих в соседнюю молекулу ингибитора, он обозначен O4*.

На фиг.3 представлена карта экспериментально измеренной электронной плотности в плоскости, включающей атомы P2, O4, Zn1 и N1 двух соседних молекул ингибитора в димерной форме (для наглядности атомы одной из двух молекул отмечены звездочками). Сплошные изолинии соответствуют положительным, штриховые - отрицательным значениям электронной плотности с шагом 10⁻⁴ е/нм³. Сгустки электронной плотности соответствуют остовам вышеуказанных атомов.

На фиг.4 представлена карта разностной электронной плотности в той же плоскости, что и на фиг.3, между экспериментально измеренной и рассчитанной, исходя из строения отдельных атомов. Сплошные изолинии соответствуют положительным, штриховые - отрицательным значениям разностной электронной плотности с шагом 10⁻⁴ е/нм³. Отрицательные (штриховые) изолинии в области атомных остовов и положительные (сплошные) изолинии в области химических связей свидетельствуют об участии

валентных электронов атомов в образовании химических связей.

На фиг.5 представлен рентгеноэлектронный спектр 1s-электронов азота заявляемого ингибитора, полученный на вышеуказанном спектрометре. По абсциссе отложена энергия связи электрона в эВ, по ординате - интенсивность потока электронов.

5 На фиг.6 представлен рентгеноэлектронный спектр 2р-электронов фосфора заявляемого ингибитора, полученный на вышеуказанном спектрометре. По абсциссе отложена энергия связи электрона в эВ, по ординате - интенсивность потока электронов.

На фиг.7 представлен корреляционный график зависимости длины связей между атомами фосфора и кислорода от кратности связи. По абсциссе отложена кратность связи (безразмерная величина), по ординате - длина связи в нм.

10 На фиг.8 представлены зависимости нормированной контрастности от температуры рентгеноэлектронного спектра 1s-электронов углерода заявляемого ингибитора и прототипа, полученные на вышеуказанном спектрометре, свидетельствующие о термическом разложении ингибиторов. По абсциссе отложена температура. По оси ординат отложена нормированная контрастность спектра. Кривая 1 представляет зависимость контрастности спектра от температуры для полученного соединения. Кривая 2 представляет зависимость контрастности спектра от температуры для ингибитора «Эктоскейл-450-2», принятого за прототип.

Осуществление изобретения

20 Возможность осуществления заявляемого изобретения подтверждается примерами практического осуществления.

Пример 1 (прямой порядок смешивания). В круглодонную колбу емкостью 500 см³ вносят 150 см³ дистиллированной воды и 50,0 г нитрилотрисметиленфосфоновой кислоты (молекулярная масса 299 а.е.м.), дважды перекристаллизованной и высушенной при 105°С до постоянной массы. Смесь перемешивают мешалкой до полного растворения кислоты и нагревают на водяной бане до 75°С. Небольшими порциями, при постоянном перемешивании, вносят 13,7 г оксида цинка квалификации ч. д. а. (молекулярная масса 81,4 а.е.м.) до полного его растворения в кислоте. Затем, не прекращая нагревания и перемешивания, по каплям приливают раствор 28 г свежего гидроксида натрия квалификации х.ч. (молекулярная масса 40 а. е. м.) в 100 см³ дистиллированной воды. После этого раствор перемешивают в течение 60 мин при температуре 75°С. Полученный раствор фильтруют, фильтрат собирают в чашку для выпаривания и упаривают в 2...2,5 раза по объему на водяной бане при 70...80°С до сиропобразной консистенции. Чашку с раствором медленно охлаждают вместе с баней, а затем оставляют для испарения и кристаллизации при комнатной температуре. Выпавшие прозрачные кристаллы отделяют от маточного раствора, быстро промывают 50...60 см³ дистиллированной воды, охлажденной до 0°С, и высушивают при 30...40°С.

Выход 72,5 г (63,3% от теоретически возможного).

40 Пример 2 (обратный порядок смешивания). В круглодонную колбу емкостью 500 см³ вносят 150 см³ дистиллированной воды и 30 г свежего гидроксида натрия квалификации х.ч. (молекулярная масса 40 а.е.м.). Смесь перемешивают мешалкой до полного растворения кислоты и нагревают на водяной бане до 75°С. Небольшими порциями, при постоянном перемешивании, вносят 13,7 г оксида цинка квалификации ч.д.а. (молекулярная масса 81,4 а.е.м.) до полного его растворения в кислоте. Затем, не прекращая нагревания и перемешивания, по каплям приливают раствор 50,0 г нитрилотрисметиленфосфоновой кислоты (молекулярная масса 299 а.е.м.), дважды

перекристаллизованной и высушенной при 105°C до постоянной массы, в 100 см³ дистиллированной воды. После этого раствор перемешивают в течение 60 мин при температуре 75°C. Полученный раствор фильтруют, фильтрат собирают в чашку для выпаривания и упаривают в 2...2,5 раза по объему на водяной бане при 70...80°C до сиропообразной консистенции. Чашку с раствором медленно охлаждают вместе с баней, а затем оставляют для испарения и кристаллизации при комнатной температуре.

Выпавшие прозрачные кристаллы отделяют от маточного раствора, быстро промывают 50...60 см³ дистиллированной воды, охлажденной до 0°C, и высушивают при 30...40°C.

Выход 76,0 г (66,4% от теоретически возможного).

Полученный продукт в первом и втором примерах идентичен и представляет собой прозрачные монокристаллы, устойчив при хранении, не слеживается, не пылит, легко растворяется в воде, не растворяется в этаноле (винном спирте), диэтиловом эфире, диметилсульфоксиде.

Для проведения рентгеноструктурного исследования полученный при синтезе монокристалл ингибитора был обкатан в шарик со средним радиусом 0,16 мм.

Рентгеноструктурный эксперимент выполнялся на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Oxford Diffraction Gemini S» с CCD-детектором SapphireIII при комнатной температуре. В эксперименте использовалось MoK α -излучение (режим работы трубки 50/40 КВ/мА, графитовый монохроматор). Параметры рентгеноструктурного эксперимента приведены в табл.1.

Сбор и обработка дифракционных данных, определение параметров элементарной ячейки и пространственной группы симметрии проводились в программе CrysAlisPro.

Учет поглощения выполнялся эмпирически методом multi-scan.

Первичный фрагмент структуры был найден прямыми методами в программном комплексе SHELX'97. Положения остальных атомов, в том числе и водородных, были найдены по разностному синтезу электронной плотности. Уточнение параметров модели кристалла осуществлялось полноматричным методом наименьших квадратов по $|F|^2$ в программном комплексе SHELX'97 с использованием программы WinGX.

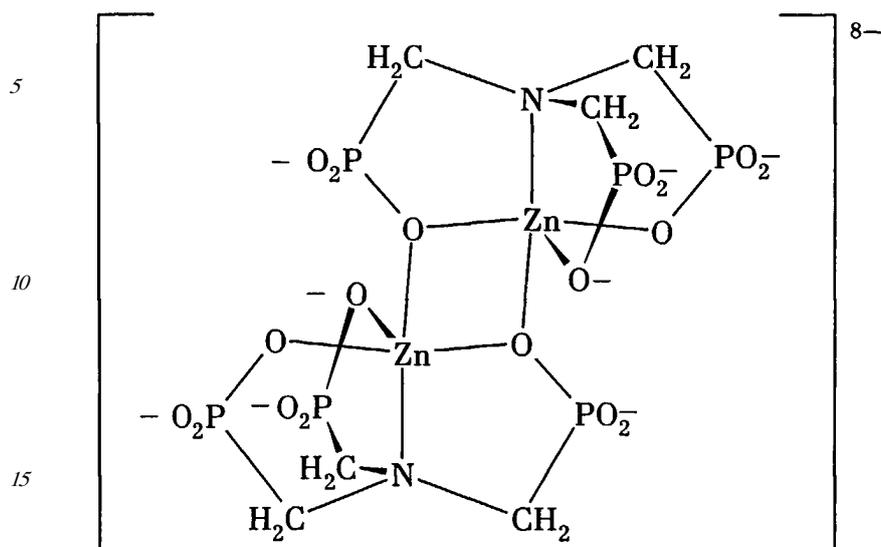
Тепловые параметры неводородных атомов структуры уточнялись в анизотропном приближении. Параметры атомов водорода уточнялись совместно с параметрами остальных атомов, тепловые параметры атомов водорода уточнялись как изотропные. Ограничений на уточняемые параметры не налагалось.

Найденные координаты атомов и их тепловые параметры приведены в табл.2, анизотропные тепловые параметры неводородных атомов приведены в табл.3. Для краткости здесь применены условные обозначения экспериментальных погрешностей: например, 0,03079(8) обозначает $0,03079 \pm 0,00008$.

На фиг.1 приведен фрагмент кристаллической структуры полученного вещества, построенный по данным таблиц 2 и 3. Обозначения атомов соответствуют приведенным в таблицах 2 и 3. Эллипсоиды соответствуют тепловым колебаниям центров атомов при комнатной температуре с вероятностью 50%. Для упрощения картины атомы водорода условно не показаны.

На фиг.2 приведена структура внутренней координационной сферы, включающей кислотный остаток нитрилотрисметилефосфоновой кислоты и ион цинка. Эллипсоиды также показывают тепловые колебания центров атомов при комнатной температуре с вероятностью 50%. Атомы водорода условно обозначены гладкими шариками. Для пояснения расположения связей цинка в димерной структуре показан также один из атомов кислорода, входящих в соседнюю молекулу ингибитора, он обозначен O4*.

Структура полученных кристаллических соединений по результатам анализа соответствует формуле



Межатомные расстояния и углы между связями в координационной сфере атома цинка приведены в табл.4. Обозначения атомов соответствуют приведенным на фиг.1 и 2. Можно видеть, что атом цинка координирован в окружении пяти атомов, находящихся в вершинах искаженной тригональной бипирамиды, в одной из вершин которой находится атом азота, а в другой вершине и в углах основания находятся четыре атома кислорода, при этом расстояния вышеуказанных атомов от атома цинка следующие: N-Zn - 0,22541...0,22556 нм, O-Zn - 0,19875...0,20883 нм, и углами между связями: N-Zn-O (в основании пирамиды) - 82,47...87,14°, O (в основании пирамиды) - Zn-O (в основании пирамиды) - 114,46...128,85°, O (в вершине пирамиды) - Zn-O (в основании пирамиды) - 80,83...102,71°. Указанная геометрическая конфигурация связей свидетельствует о том, что валентные электроны замещают $3d4sp^3$ - гибридные электронные состояния атома цинка.

Карты электронной плотности в плоскости, включающей атомы P2, O4, Zn1 и N1 двух соседних молекул препарата в димерной форме, приведены на фиг.3 и 4 (для наглядности атомы одной из двух молекул отмечены звездочками). Сплошные изолинии соответствуют положительным, штриховые - отрицательным значениям электронной плотности с шагом 10^{-4} е/нм³. На фиг.3 приведена карта распределения электронной плотности по данным рентгеноструктурного эксперимента. Сгустки электронной плотности соответствуют остовам атомов, обозначения которых на чертеже соответствуют указанным выше. На фиг.4 представлена карта разности между экспериментально измеренной электронной плотностью и рассчитанной, исходя из строения отдельных атомов. Изолинии проведены так же, как и на фиг.3. Отрицательные (штриховые) изолинии в области атомных остовов и положительные (сплошные) изолинии в области химических связей свидетельствуют об участии валентных электронов атомов в образовании химических связей.

Экспериментальное исследование электронной структуры полученного ингибитора проводили методом электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) при помощи электронного спектрометра с двойной фокусировкой магнитным полем, описанного в источнике [7, с.12-19], при возбуждении AlK α -излучением. Электронные спектры полученного ингибитора приведены на фиг.5 и 6.

На фиг.5 представлен спектр электронов 1s-подуровня атомов азота полученного

ингибитора. Он включает две составляющие с максимумами при энергии связи E_B 397,0 и 399,2 эВ. Составляющая с максимумом при $E_B=397,0$ эВ соответствует участию электронов атома азота в ковалентных связях с атомами углерода, а составляющая с максимумом при $E_B=399,2$ эВ - участию электронов атома азота в донорно-акцепторной связи с атомом цинка в окружении атомами кислорода. Значительный сдвиг составляющей, соответствующей донорно-акцепторной связи, свидетельствует о сильном взаимодействии электронной пары атома азота с ядром атома цинка. Это обусловлено ослаблением экранирования ядра атома цинка вследствие смещения электронной плотности от цинка к окружающим его атомам кислорода.

На фиг.6 представлен спектр электронов 2р-подуровня атомов фосфора полученного ингибитора. Он включает две составляющие с максимумами при энергии связи E_B 131,2 и 132,8 эВ. Составляющая с максимумом при $E_B=131,2$ эВ соответствует участию атома фосфора в простой связи с атомом кислорода, а составляющая с максимумом при $E_B=132,8$ эВ - участию атома фосфора в кратной связи с атомом кислорода, как это показано в открыто опубликованном источнике [8, с.115, абз.2 снизу]. Соотношение интенсивностей этих составляющих - 1:2, то есть на одну простую связь приходится две кратных связи. Каждый атом фосфора связан с тремя атомами кислорода, из которых один участвует в координационной связи с атомом цинка, а два других свободны, и один из них или оба несут электрический заряд, участвуя тем самым в ионной связи с внешней координационной сферой. По данным ЭСХА можно сделать вывод, что в заявляемом ингибиторе каждый атом фосфора связан простой связью с атомом кислорода, который участвует в координационной связи с атомом цинка, и двумя одинаковыми кратными связями с атомами кислорода, которые несут одинаковые парциальные отрицательные заряды. Это согласуется с данными структурного анализа (табл.5), по которым длины связей P-O(Zn) в среднем на 0,0034 нм больше, чем длины связей P-O^δ-, которые близки друг к другу (различие в их длине не превосходит 0,0006 нм). На фиг.7 представлен корреляционный график зависимости длины связей между атомами фосфора и кислорода от кратности связи. Длины связей приняты по литературным данным [9, с.220, табл.4] равными 0,1534+0,0003 нм для простой связи P-O(H) и 0,1477±0,0003 нм для двойной связи P=O. Также по данным проведенного анализа заявляемого соединения длина простой связи P-O(Zn) составляет 0,15485+0,00007 нм (табл.5). Линейная интерполяция дает для связей P-O^δ- (при средней длине связи 0,15145+0,00007 нм) кратность каждой из этих связей около 1,4.

Исследование термодинамической устойчивости полученного соединения в сравнении с ингибитором «Эктоскейл-450-2», принятым за прототип, проводили путем регистрации спектров *in situ* при нагревании образцов непосредственно в рабочей камере вышеуказанного электронного спектрометра. Зависимости нормированной контрастности рентгеноэлектронного спектра 1s-электронов углерода от температуры представлены на фиг.8. Контрастность R_C рассчитывали по формуле

$$R_C = \frac{I_{\max} - I_B}{I_B}$$

где I_{\max} - интенсивность в максимуме спектральной линии, I_B - интенсивность фона; затем вычисляли нормированную контрастность спектра 1s-электронов углерода как отношение контрастности спектра термически обрабатываемого образца к контрастности спектра исходного образца. Поскольку при температурном разрушении

органофосфонатных комплексов в первую очередь отщепляется углеродный фрагмент молекулы, то снижение контрастности спектра 1s-электронов углерода свидетельствует о разрушении молекул исследуемого соединения. Абсциссу точки пересечения касательных к кривой принимали за температуру начала разложения. Для заявляемого соединения (кривая 1) температура начала разложения составляет около 250°C, в то время как для прототипа (кривая 2) температура начала разложения составляет около 218°C. Это свидетельствует о более высокой термодинамической устойчивости заявляемого соединения в сравнении с прототипом.

Испытания эффективности ингибитора проводили на образцах из стали 20кп по ГОСТ 1050-98 в виде пластин размером 10×20×1 мм. Заготовки для образцов вырезали из горячекатаного листа по ГОСТ 19903-90 одной партии, отступив 100 мм от края листа. Образцы подготавливают в соответствии с ГОСТ 9.502-82. Поверхность образцов шлифуют на плоскошлифовальном станке до чистоты поверхности Rz от 8 до 12 мкм, трехкратно промывают этанолом (винным спиртом), затем промывают дистиллированной водой, затем в течение 1 мин травят 15% водным раствором соляной кислоты, чтобы удалить слой металла с возникшими вследствие механической обработки поверхностными дефектами структуры. Протравленные образцы промывают дистиллированной водой и высушивают в эксикаторе с прокаленным хлоридом кальция до постоянной массы с погрешностью не более ±0,05 мг.

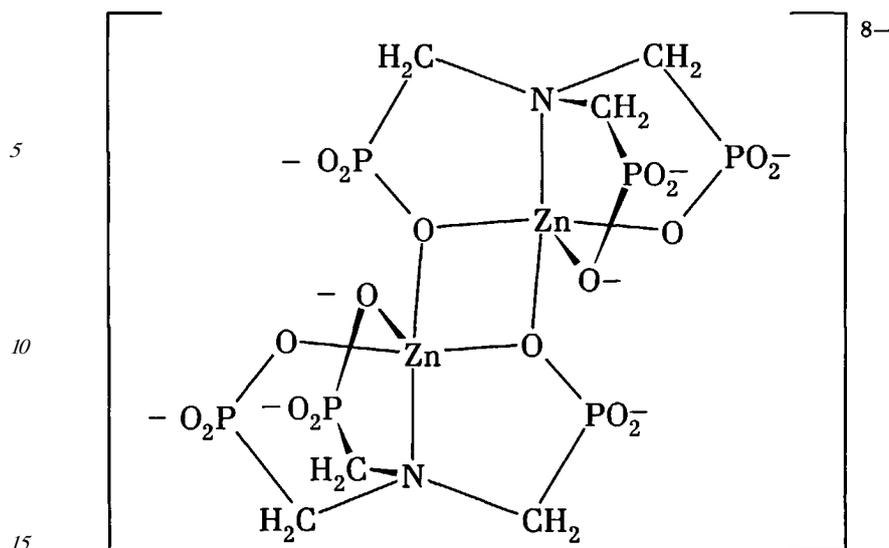
Состав водной среды, использованной для испытаний, приведен в табл.6; этот состав соответствует составу №2 по ГОСТ 9.502-82. Жесткость водной среды перед испытаниями, определенная методом титрования раствором реагента «Трилон Б» с индикатором эриохромом, составляет 8,42 мг-экв/дм³.

Водную среду указанного состава насыщают кислородом воздуха в условиях естественной аэрации (при стекании водной среды по каплям в процессе фильтрования) при температуре 25°C и атмосферном давлении 745±5 мм рт.ст.

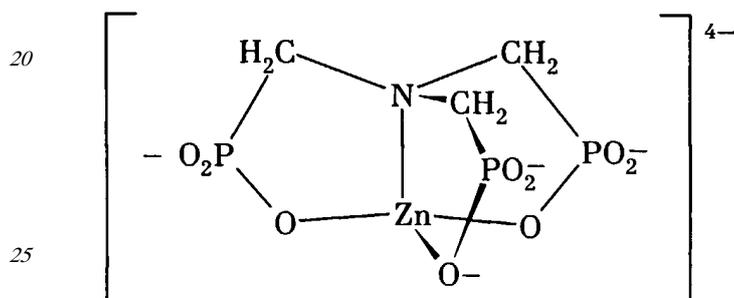
В полиэтиленовые сосуды объемом 2 дм³ помещают подготовленную водную среду, насыщенную кислородом. Подготовленные, как было указано выше, образцы при помощи деревянных зажимов помещают в сосуде на тонком вискозном подвесе (из кордной нити) так, чтобы они не касались стенок и дна сосуда и поверхности водной среды. Сосуды не закупоривают, чтобы свободный приток кислорода из атмосферы компенсировал затраты кислорода на коррозию образцов. В первый сосуд ингибитор не вводят; во второй сосуд вводят 10 мг/дм³ прототипа (ингибитора «Эктоскейл-450-2»); в третий сосуд вводят 10 мг/дм³ заявляемого ингибитора со структурой по формуле

40

45



В водной среде данный ион с димерной структурой претерпевает гидролиз и распадается на два иона со структурой по формуле



Сосуды погружают в водяной термостат с температурой 75°C на 10 суток.

30 После испытаний продукты коррозии удаляют с поверхности образцов жесткой зубной щеткой, плотно приставшие продукты коррозии смывают травильным раствором по ГОСТ 9.907-83 (серная кислота концентрированная - 50 см³, тиомочевина - 5 г, вода дистиллированная - до 1 дм³) при температуре 20°C в течение 10 минут. Очищенные образцы промывают дистиллированной водой, обезжиривают ацетоном, высушивают и взвешивают. Определяют разность массы образца до и после испытаний $\Delta m = (m_1 - m_2)$, где m_1 - масса образца до испытаний, мг; m_2 - масса образца после испытаний, мг.

Скорость коррозии w , мг/(м²·с), определяют по формуле:

40

$$w = \frac{\Delta m}{S \tau},$$

где Δm - разность массы образца до и после испытаний, мг;

S - площадь поверхности образца, $S = 4,6 \cdot 10^{-4}$ м²;

τ - время испытаний, $\tau = 3600 \times 24 \times 10 = 864000$ с.

45 В случае равномерной коррозии стали, при ее плотности 7850 кг/м³, 1 мг/(м²·с) соответствует 4,016 мм/год. Степень защиты стали от коррозии Z , %, определяют по формуле:

$$Z = \frac{w_0 - w}{w_0} \cdot 100\%,$$

где w_0 - скорость коррозии в контрольном опыте (без ингибитора), мг/(м²·с) или мм/год;

w - скорость коррозии в присутствии ингибитора, мг/(м²·с) или мм/год.

Жесткость водной среды по окончании испытаний определяют титрованием раствором «трилона Б» с индикатором эриохромом. Эффективность ингибирования солейотложений рассчитывают по формуле

$$E = \frac{H - H_0}{H * - H_0} \cdot 100\%,$$

где H_0 - жесткость водной среды по окончании контрольного опыта (без ингибитора), мг-экв/дм³;

H - жесткость водной среды по окончании опыта в присутствии ингибитора, мг-экв/дм³;

H^* - жесткость водной среды в начале опытов, 8,42 мг-экв/дм³.

Результаты приведены в табл.7. Из табл.7 видно, что в присутствии ингибитора-прототипа скорость коррозии стали в условиях данного опыта снижается с 0,162 мм/год в контрольном опыте до 0,015 мм/год, или на 91%. В присутствии заявляемого ингибитора скорость коррозии в тех же условиях снижается до 0,011 мм/год, или на 93%, что свидетельствует о более высокой степени защиты стали от коррозии заявляемым ингибитором в сравнении с прототипом. Эффективность ингибирования солейотложений заявляемым ингибитором в условиях данного опыта составляет 99%, а эффективность прототипа в тех же условиях - 97%, что также свидетельствует о более высокой эффективности заявляемого ингибитора в сравнении с прототипом. При концентрации 1 мг/дм³ заявляемый ингибитор обеспечивает эффективность ингибирования коррозии 20%, что недостаточно по сравнению с прототипом. Эффективность ингибирования солейотложений при данной концентрации составляет 27%, что также мало для практического применения. В интервале концентраций от 3 до 30 мг/дм³ заявляемый ингибитор обеспечивает высокую эффективность ингибирования как коррозии (90-95%), так и солейотложений (98-99%), что является достаточным для практики показателем. Дальнейшее повышение концентрации ингибитора до 100 мг/дм³ не приводит к повышению степени ингибирования как коррозии (95%), так и солейотложений (99%), и поэтому такая концентрация ингибитора в данной среде не целесообразна.

Промышленная применимость

Предлагаемый ингибитор коррозии и (или) солейотложений имеет ясное предназначение, может быть осуществлен специалистом на практике и при осуществлении обеспечивает реализацию заявленного назначения.

Предназначение определяется родовым понятием - ингибитором называется вещество, тормозящее химические процессы, в данном случае заявляемый ингибитор тормозит процессы коррозии и (или) солейотложений.

Возможность осуществления специалистом на практике следует из того, что для каждого признака, включенного в формулу изобретения на основании описания,

известен материальный эквивалент. Натрий, цинк, нитрилотрисметилефосфоновая кислота, как материальные объекты, известны специалистам. Пример осуществления их взаимодействия для получения заявляемого ингибитора раскрыт в описании настолько подробно, что его осуществление доступно специалисту в области химии или металлургии. Приведенные в формуле изобретения химические и электронные структуры установлены непосредственно методом рентгеноструктурного анализа и электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА). Таким образом, проведенные анализы позволяют непосредственно установить все существенные признаки заявляемого ингибитора, совокупность которых обеспечивает достижение технического результата и реализацию заявленного назначения.

Источники информации

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988, 544 с. (Выкопировка прилагается).
2. Demadis K.D., Mantzaridis C, Raptis R.G., Mezei G. Metal-Organotetraphosphonate Inorganic-Organic Hybrids: Crystal Structure and Anticorrosion Effects of Zinc Hexamethylenediaminetetrakis-(methylenephosphonate) on Carbon Steels // Inorganic Chemistry, Vol.44, No.13 (2005). P.4469-4471. (выкопировка прилагается).
3. Demadis K.D., Barouda E., Zhao H., Raptis R.G. Structural architectures of charge-assisted, hydrogen-bonded, 2D-layered amine-tetraphosphonate and zinc-tetraphosphonate ionic materials // Polyhedron, 28 (2009). P.3361-3367. (Выкопировка прилагается).
4. Demadis K.D., Katarachia S.D., Koutmos M. Crystal growth and characterization of zinc-(amino-tris-(methylenephosphonate)) organic-inorganic hybrid networks and their inhibiting effect on metallic corrosion // Inorganic Chemistry Communications, 8 (2005). P.254-258. (Выкопировка прилагается).
5. Патент РФ №2115631. Состав для ингибирования солеотложений и коррозии / Ковальчук А.П., Иванова Н.А. - МПК C02F 5/14, опубл. 20.07.1998.
6. Чаусов Ф.Ф. Эффективность фосфонатоцинкатных ингибиторов солеотложений и коррозии. Сравнительные лабораторные исследования // Экология и промышленность России, 2008, №9. С.28-33. (Выкопировка прилагается).
7. Трапезников В.А., Шабанова И.Н., Терехова Н.С, Мурин А.В., Наймушина Е.А. Исследование электронной структуры систем на основе переходных металлов при изменении концентрации, температуры и давления. М. - Ижевск: Удмуртский государственный университет, 2011. 216 с. (Выкопировка прилагается).
8. Шабанова И.Н., Чаусов Ф.Ф., Наймушина Е.А., Казанцева И.С. Применение метода рентгеноэлектронной спектроскопии для исследования молекулярной структуры ингибитора коррозии - цинкового комплекса 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты // Журнал структурной химии, 2011, Т.52, Приложение. - С.113-118. (Выкопировка прилагается.)
9. Dali J.J., Wheatley P.J. The crystal and molecular structure on nitrilotrimethylene triphosphonic acid // Journal of Chemical Society (A), 1967, Vol.24, P.212-221. (Выкопировка прилагается).

Таблица 1	
Параметры рентгеноструктурного эксперимента	
Брутто-формула	$C_3N_1O_{22}Zn_1P_3Na_4H_{32}$
Масса формульной единицы М, а.е.м.	684,54
Температура Т, К	293±2
Сингония, пространственная группа	Триклинная, $P\bar{1}$

	Число формульных единиц в ячейке	2
	a, нм	1,12208±0,00002
	b, нм	1,12666±0,00003
	c, нм	1,23286±0,00003
5	α, градусы	108,455±0,002
	β, градусы	97,168±0,002
	γ, градусы	117,103±0,002
	V, нм ³	1,24751±0,00005
	D _x , г/см ³	1,822
10	μ, мм ⁻¹	1,338
	F(000)	704
	Дифрактометр	Xcalibur, Sapphire III, Gemini S
	Излучение	MoKα, λ=0,071073 нм
	Монохроматор	Графитовый
	Тип сканирования	ω
	Область сбора данных по θ, град.	3,48-30,51
15	Интервалы индексов отражений	-16≤h≤16, -16≤k≤16 -17≤l≤17
	Измерено отражений, всего /независимых/ с I>2σ(I)/R _{int}	23537/7509/7211/0,014
20	Весовая схема	$\omega = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0199P)^2 + 0.2181P]^{-1}$, где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
	Число уточняемых параметров	436
	GOOF	1,053
	R-факторы по F ² >2σ(F ²)	R ₁ =0,0153, ωR ₁ =0,0385
	R-факторы по всем отражениям	R ₁ =0,0163, ωR ₁ =0,0389
25	Остаточная электронная плотность (min/max), е/нм ³	-0,364·10 ⁻³ /0,42·10 ⁻³
	(Δ/σ) _{max} /(Δ/σ) _{mean}	0,001/0

Таблица 2

Относительные координаты атомов и эквивалентные U_{eq} или изотропные U₁₅₀ тепловые параметры

Атом	X	Y	Z	U _{iso} */U _{eq} , нм ²	
30	C1	0,03079(8)	0,12733(8)	0,37967(6)	0,0001412(12)
	C2	-0,09911(8)	-0,12647(8)	0,22656(7)	0,0001429(12)
	C3	0,15765(8)	0,00087(8)	0,31717(7)	0,0001548(13)
	N1	0,03664(6)	0,01658(7)	0,27966(5)	0,0001227(11)
	01	-0,19928(6)	0,09975(7)	0,24740(6)	0,0002117(11)
35	02	-0,02155(6)	0,34734(6)	0,42095(5)	0,0001945(11)
	03	0,03969(6)	0,25713(6)	0,23231(5)	0,0001835(11)
	04	-0,06794(6)	-0,11834(6)	0,02122(5)	0,0001716(10)
	05	-0,28668(6)	-0,34255(7)	0,01257(6)	0,0002319(12)
	06	-0,04790(7)	-0,31485(7)	0,06608(5)	0,0002089(11)
	07	0,36919(6)	0,29004(7)	0,42115(6)	0,0002220(12)
40	08	0,42662(6)	0,10038(7)	0,31801(6)	0,0002161(12)
	09	0,27459(6)	0,15247(7)	0,19414(5)	0,0001984(11)
	010	0,17943(8)	-0,42185(8)	0,14777(6)	0,0002547(13)
	011	0,33373(7)	0,52459(8)	0,49121(6)	0,0002338(12)
	012	-0,63238(8)	-0,96306(9)	-0,00255(7)	0,0002920(14)
	013	-0,12575(7)	-0,68084(8)	0,08174(7)	0,0002648(13)
45	014	0,34796(7)	0,76912(8)	0,76123(6)	0,0002523(13)
	015	-0,39197(9)	-0,84422(8)	-0,17093(7)	0,0003095(15)
	016	0,38435(8)	0,45255(8)	0,22739(7)	0,0002819(14)
	017	0,34688(8)	0,30904(9)	0,64349(7)	0,0003034(14)
	018	-0,20422(8)	-0,44862(9)	0,27655(8)	0,0003012(14)

	019	-0,42128(10)	-0,61133(10)	0,03980(9)	0,0003814(17)
	020	0,41507(8)	0,81139(10)	0,44576(8)	0,0003616(17)
	021	0,13063(9)	-0,31773(10)	0,39236(7)	0,0003751(18)
	022	0,63232(11)	0,92213(13)	0,34208(11)	0,000508(3)
5	Zn1	0,076873(9)	0,102436(9)	0,137490(7)	0,0001193(3)
	PI	-0,044490(19)	0,21423(2)	0,317834(16)	0,0001265(4)
	P2	-0,128964(19)	-0,23754(2)	0,070433(16)	0,0001238(4)
	P3	0,319451(19)	0,14643(2)	0,314710(17)	0,0001363(4)
	Na1	-0,01648(4)	-0,41712(4)	0,19325(3)	0,0002441(7)
	Na2	0,17155(4)	0,55034(4)	0,58577(4)	0,0002664(8)
10	Na3	0,24035(5)	0,52823(5)	0,31179(4)	0,0003183(9)
	Na4	-0,38562(4)	-0,81509(4)	0,02624(4)	0,0002705(8)
	H1	-0,1748(12)	-0,1066(13)	0,2225(10)	0,00020(3)*
	H2	-0,0215(13)	0,0840(14)	0,4266(11)	0,00025(3)*
	H3	0,1264(13)	0,2026(14)	0,4309(11)	0,00025(3)*
	H4	-0,1032(13)	-0,1790(14)	0,2784(11)	0,00026(3)*
15	H5	0,1397(12)	-0,0893(13)	0,2585(11)	0,00022(3)*
	H6	-0,6591(17)	-0,9236(18)	0,0493(15)	0,00044(4)*
	H7	0,1654(14)	-0,0023(14)	0,3955(12)	0,00031(3)*
	H8	-0,6908(19)	-0,9906(19)	-0,0643(16)	0,00050(4)*
	H9	-0,0942(19)	-0,707(2)	0,1200(17)	0,00055(5)*
	H10	0,212(2)	-0,260(2)	0,4147(16)	0,00053(5)*

20	H11	0,3753(16)	0,3801(18)	0,2329(14)	0,00043(4)*
	H12	0,3382(16)	0,4501(19)	0,4677(14)	0,00045(4)*
	H13	-0,3823(19)	-0,530(2)	0,0302(16)	0,00059(5)*
	H14	0,4150(17)	0,8077(16)	0,7416(13)	0,00036(4)*
	H15	0,4597(18)	0,8393(18)	0,5137(16)	0,00049(4)*
25	H16	0,1589(16)	-0,4900(17)	0,0846(14)	0,00040(4)*
	H17	0,3591(16)	0,4233(17)	0,1535(15)	0,00042(4)*
	H18	0,3079(17)	0,8110(17)	0,7576(14)	0,00042(4)*
	H19	0,4122(17)	0,5846(18)	0,5192(14)	0,00040(4)*
	H20	0,1026(19)	-0,3125(19)	0,4500(17)	0,00053(5)*
	H21	-0,512(2)	-0,641(2)	0,0217(17)	0,00065(5)*
30	H22	-0,0943(17)	-0,6889(17)	0,0246(15)	0,00044(4)*
	H23	-0,2306(17)	-0,3948(19)	0,3086(15)	0,00047(4)*
	H24	0,4676(18)	0,8522(19)	0,4143(15)	0,00049(4)*
	H25	0,2437(17)	-0,3471(18)	0,1469(14)	0,00043(4)*
	H26	0,3578(16)	0,3041(17)	0,5727(15)	0,00041(4)*
	H27	0,6843(18)	0,9731(19)	0,3167(15)	0,00047(4)*
35	H28	-0,4627(19)	-0,8548(19)	-0,2087(16)	0,00054(5)*
	H29	-0,271(2)	-0,517(3)	0,222(2)	0,00081(7)*
	H30	-0,3889(16)	-0,9159(19)	-0,2101(15)	0,00045(4)*
	H31	0,4197(18)	0,3748(18)	0,6880(15)	0,00043(4)*
	H32	0,649(2)	0,861(2)	0,3436(19)	0,00072(6)*

Таблица 3

Анизотропные тепловые параметры неводородных атомов, 10^{-3} нм^2

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0,159(3)	0,149(3)	0,112(3)	0,038(2)	0,043(2)	0,090(3)
C2	0,135(3)	0,116(3)	0,148(3)	0,050(2)	0,059(2)	0,045(2)
C3	0,152(3)	0,155(3)	0,179(3)	0,076(3)	0,043(3)	0,095(3)
N1	0,117(2)	0,111(2)	0,126(3)	0,034(2)	0,035(2)	0,061(2)
O1	0,154(2)	0,187(3)	0,232(3)	0,055(2)	0,007(2)	0,078(2)
O2	0,229(3)	0,170(2)	0,178(3)	0,027(2)	0,072(2)	0,129(2)
O3	0,258(3)	0,185(3)	0,195(3)	0,107(2)	0,130(2)	0,151(2)
O4	0,224(3)	0,123(2)	0,118(2)	0,0613(19)	0,036(2)	0,052(2)
O5	0,166(3)	0,176(3)	0,216(3)	0,056(2)	0,015(2)	0,017(2)

	O6	0,303(3)	0,211(3)	0,199(3)	0,098(2)	0,112(2)	0,184(2)
	O7	0,193(3)	0,161(3)	0,226(3)	0,014(2)	0,031(2)	0,082(2)
	O8	0,173(3)	0,265(3)	0,241(3)	0,089(2)	0,058(2)	0,152(2)
	O9	0,142(2)	0,291(3)	0,190(3)	0,134(2)	0,063(2)	0,111(2)
5	O10	0,281(3)	0,239(3)	0,231(3)	0,085(3)	0,103(3)	0,132(3)
	O11	0,195(3)	0,201(3)	0,270(3)	0,071(2)	0,053(2)	0,101(3)
	O12	0,244(3)	0,349(4)	0,240(3)	0,073(3)	0,065(3)	0,160(3)
	O13	0,254(3)	0,303(3)	0,294(3)	0,165(3)	0,119(3)	0,156(3)
	O14	0,213(3)	0,260(3)	0,304(3)	0,111(3)	0,100(3)	0,141(3)
	O15	0,373(4)	0,249(3)	0,299(4)	0,086(3)	0,113(3)	0,175(3)

10	O16	0,304(3)	0,259(3)	0,231(3)	0,084(3)	0,060(3)	0,129(3)
	O17	0,278(3)	0,326(4)	0,291(4)	0,131(3)	0,093(3)	0,148(3)
	O18	0,292(3)	0,265(3)	0,345(4)	0,114(3)	0,137(3)	0,147(3)
	O19	0,364(4)	0,331(4)	0,547(5)	0,244(4)	0,175(4)	0,210(3)
	O20	0,256(3)	0,469(5)	0,324(4)	0,213(4)	0,072(3)	0,140(3)
	O21	0,280(4)	0,456(5)	0,240(3)	0,081(3)	0,097(3)	0,121(3)
15	O22	0,485(5)	0,634(6)	0,858(8)	0,565(6)	0,458(5)	0,412(5)
	Zn1	0,1254(4)	0,1243(4)	0,1032(4)	0,0441(3)	0,0354(3)	0,0648(3)
	P1	0,1359(8)	0,1224(8)	0,1214(8)	0,0354(6)	0,0448(6)	0,0775(7)
	P2	0,1410(8)	0,0950(7)	0,1151(8)	0,0453(6)	0,0360(6)	0,0476(6)
	P3	0,1128(8)	0,1494(8)	0,1373(8)	0,0452(6)	0,0281(6)	0,0749(7)
	Na1	0,2794(18)	0,2906(18)	0,2503(17)	0,1526(15)	0,1104(14)	0,1844(15)
20	Na2	0,2505(17)	0,2289(17)	0,2833(18)	0,0573(14)	0,0723(14)	0,1351(15)
	Na3	0,397(2)	0,418(2)	0,2546(19)	0,1668(17)	0,1154(16)	0,2817(19)
	Na4	0,2590(18)	0,2510(18)	0,2710(18)	0,1061(15)	0,0941(14)	0,1115(15)

Таблица 4

Координационная сфера атома цинка (см. фиг.2)

Связь	Расстояние, нм	Связи	Угол, градусы
N1-Zn1	0,22548±0,00007	N1-Zn1-O4*	163,29±0,03
O3-Zn1	0,20184±0,00007	N1-Zn1-O9	87,11±0,03
O4-Zn1	0,20876±0,00007	N1-Zn1-O4	82,50±0,03
O9-Zn1	0,19882±0,00007	N1-Zn1-O3	86,57±0,03
O4*-Zn1	0,20151±0,00006	O3-Zn1-O4*	102,68±0,03
		O3-Zn1-O9	114,49±0,03
		O3-Zn1-O4	128,82±0,03
		O4-Zn1-O4*	80,86±0,03
		O4-Zn1-O9	114,66±0,03
		O9-Zn1-O4*	101,27±0,03

Таблица 5

Межатомные расстояния и валентные углы в группах PO₃

Связь	Расстояние, нм	Связи	Угол, градусы
Связи P-O ^{δ-}		O1-P1-O3	110,80±0,04
P1-O1	0,15193±0,00007	O2-P1-O3	112,24±0,04
P1-O2	0,15131±0,00007	O6-P2-O4	111,64±0,04
P2-O6	0,15147±0,00007	O5-P2-O4	112,87±0,04
P2-O5	0,15108±0,00007	O7-P3-O9	111,29±0,04
P3-O7	0,15162±0,00007	O8-P3-O9	112,09±0,04
P3-O8	0,15127±0,00007	O1-P1-O2	113,34±0,04
Среднее	0,15145±0,00007	O6-P2-O5	113,19±0,04
Связи P-O(Zn)		O7-P3-O8	112,41±0,04
O3	0,15472±0,00007		
O4	0,15567±0,00007		
O9	0,15416±0,00007		
Среднее	0,15485±0,00007		

5

Таблица 6				
Состав среды для коррозионных испытаний по ГОСТ 9.502-82				
Содержание компонентов (в расчете на безводную соль), г/м ³				
NaCl	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	NaHCO ₃	CaCl г
914,0	250,0	1924,0	361,0	237,0

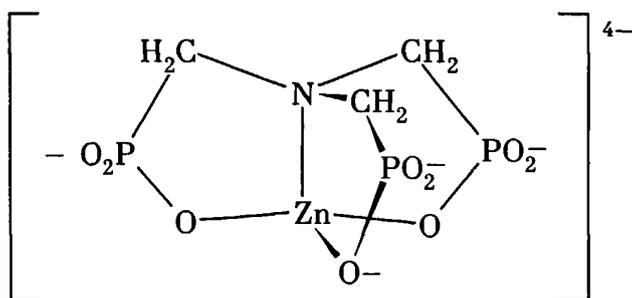
10

15

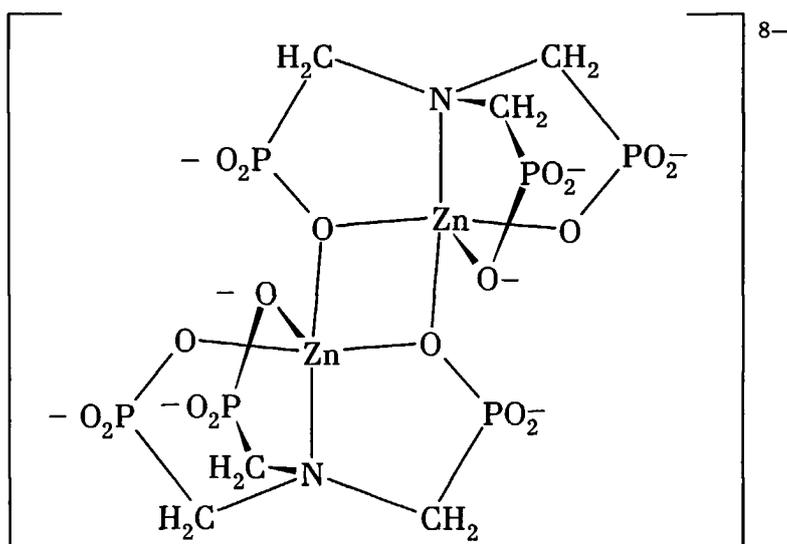
Таблица 7							
№ опыта	Используемый ингибитор	Концентрация ингибитора, мг/дм ³	Температура, °С	Скорость коррозии ω, мм/год	Степень защиты от коррозии Z, %	Жесткость по окончании опыта, мг-экв/дм ³	Эффективность ингибирования солевых отложений E, %
1	Контрольный опыт	0	75±5	0,162		2,31	28
2	«Эктоскейл-450-2» (прототип)	10	75±5	0,015	91	8,24	97
3	Заявляемый	1	75±5	0,129	20	2,30	27
4	Заявляемый	3	75±5	0,016	90	8,25	98
5	Заявляемый	10	75±5	0,011	93	8,35	99
6	Заявляемый	30	75±5	0,008	95	8,32	99
7	Заявляемый	100	75±5	0,008	95	8,33	99

Формула изобретения

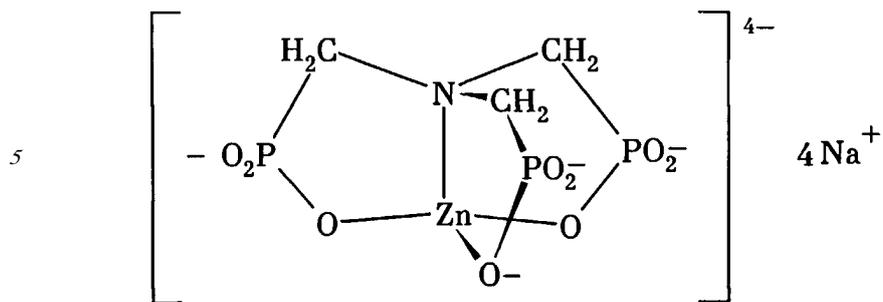
1. Ингибитор коррозии и (или) солевых отложений, содержащий ион нитрилотрисметилефосфонатоцинката формулы



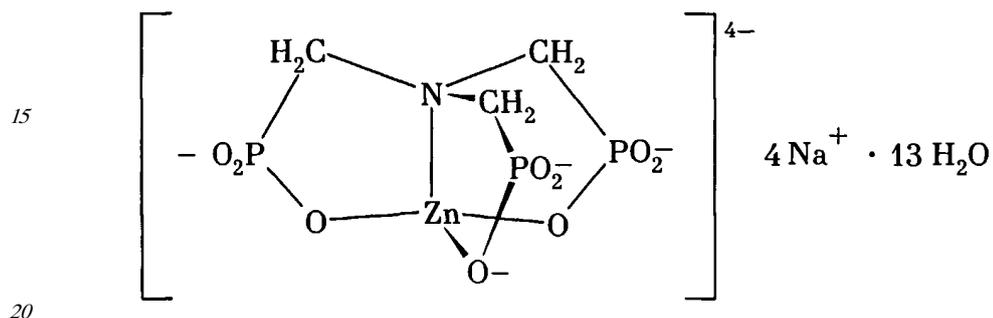
или ион нитрилотрисметилефосфонатоцинката с димерной структурой формулы



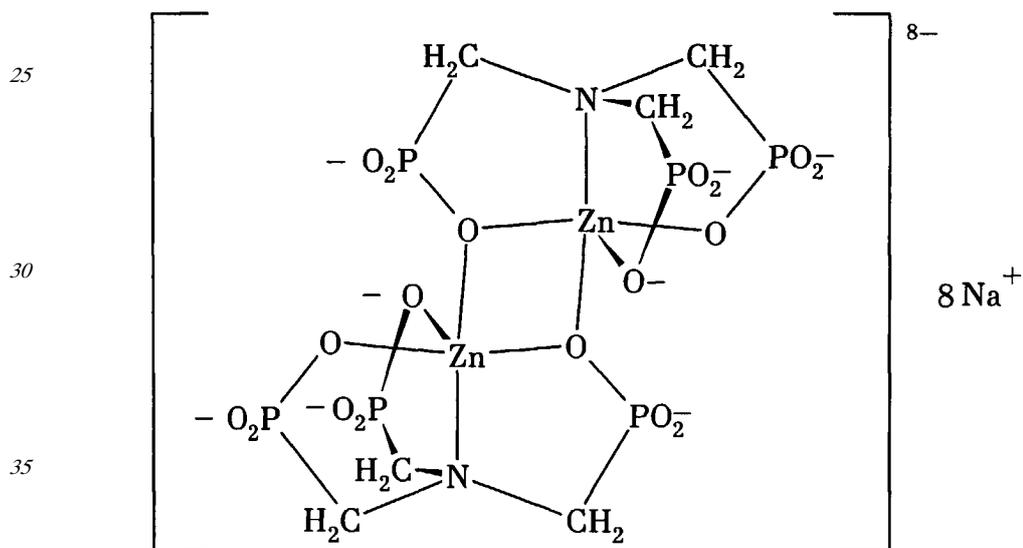
45 2. Ингибитор по п.1, отличающийся тем, что он содержит тетранатрий нитрилотрисметилефосфонатоцинкат формулы



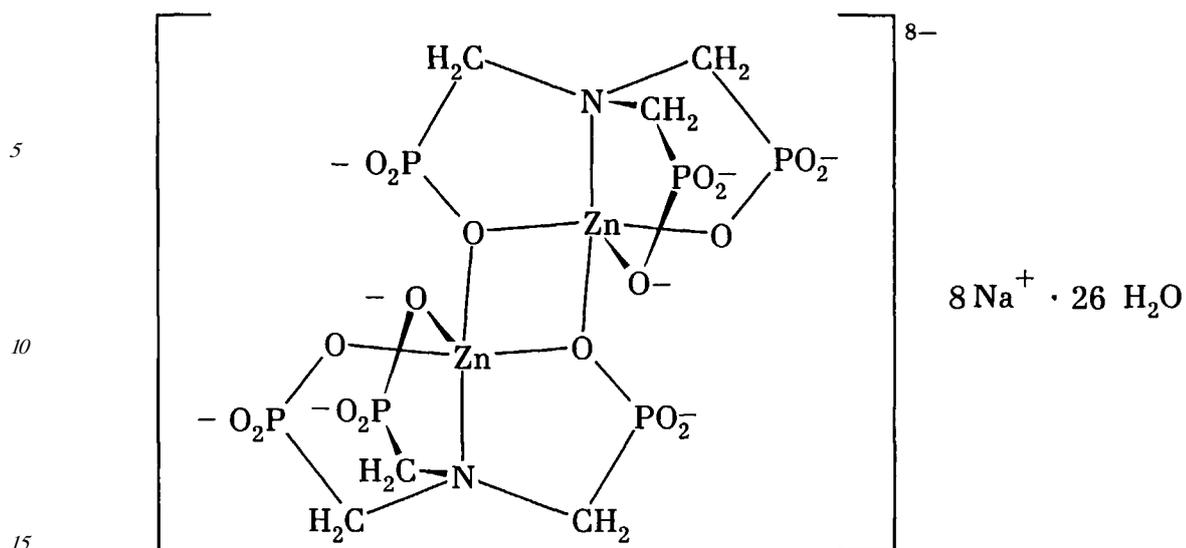
10 3. Ингибитор по п.1, отличающийся тем, что он содержит тетранатрий нитрилотрисметилефосфонатоцинкат в виде кристаллогидрата формулы



4. Ингибитор по п.1, отличающийся тем, что он содержит тетранатрий нитрилотрисметилефосфонатоцинкат с димерной структурой формулы



40 5. Ингибитор по п.1, отличающийся тем, что он содержит тетранатрий нитрилотрисметилефосфонатоцинкат с димерной структурой в виде кристаллогидрата формулы



6. Ингибитор по любому из пп.4 и 5, отличающийся тем, что атом цинка координирован в окружении пяти атомов, находящихся в вершинах искаженной тригональной бипирамиды, в одной из вершин которой находится атом азота, а в другой вершине и в углах основания находятся четыре атома кислорода, при этом расстояния вышеуказанных атомов от атома цинка следующие: N-Zn - 0,22541...0,22556 нм, O-Zn - 0,19875...0,20883 нм, и углами между связями: N-Zn-O (в основании пирамиды) - 82,47...87,14°, O (в основании пирамиды) - Zn-O (в основании пирамиды) - 114,46...128,85°, O (в вершине пирамиды) - Zn-O (в основании пирамиды) - 80,83...102,71°.

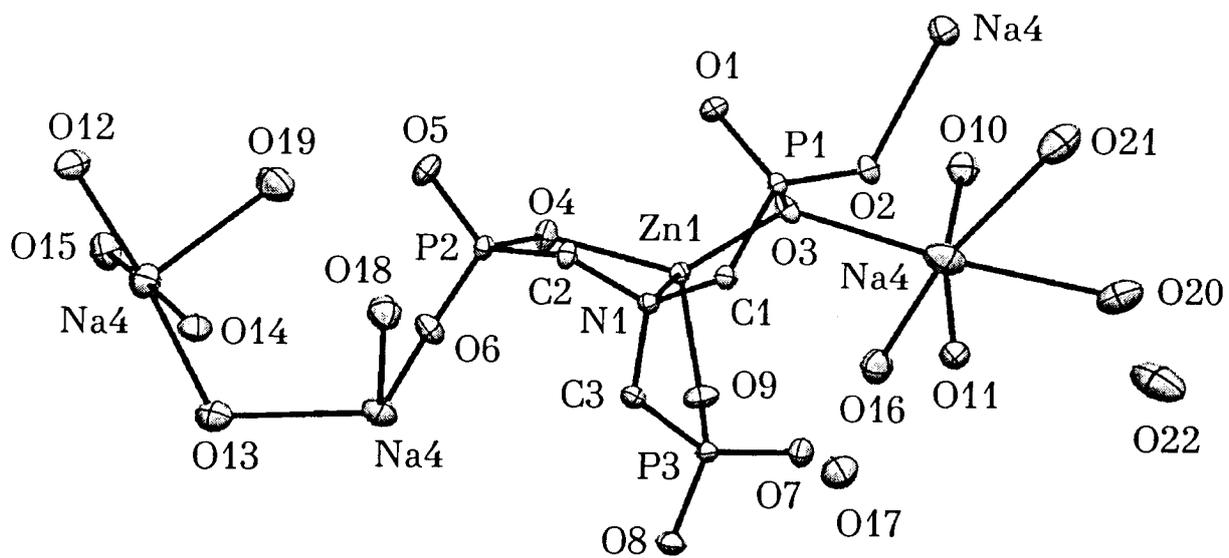
7. Ингибитор по любому из пп.4 и 5, отличающийся тем, что валентные электроны состояния замещают $3d4sp^3$ -гибридные состояния.

30

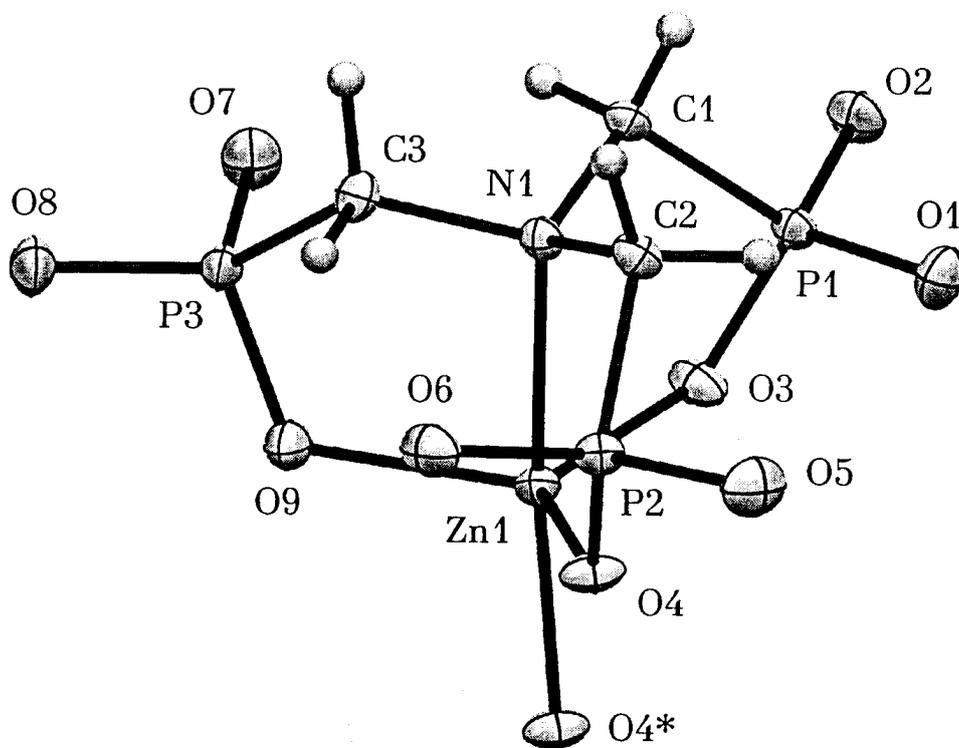
35

40

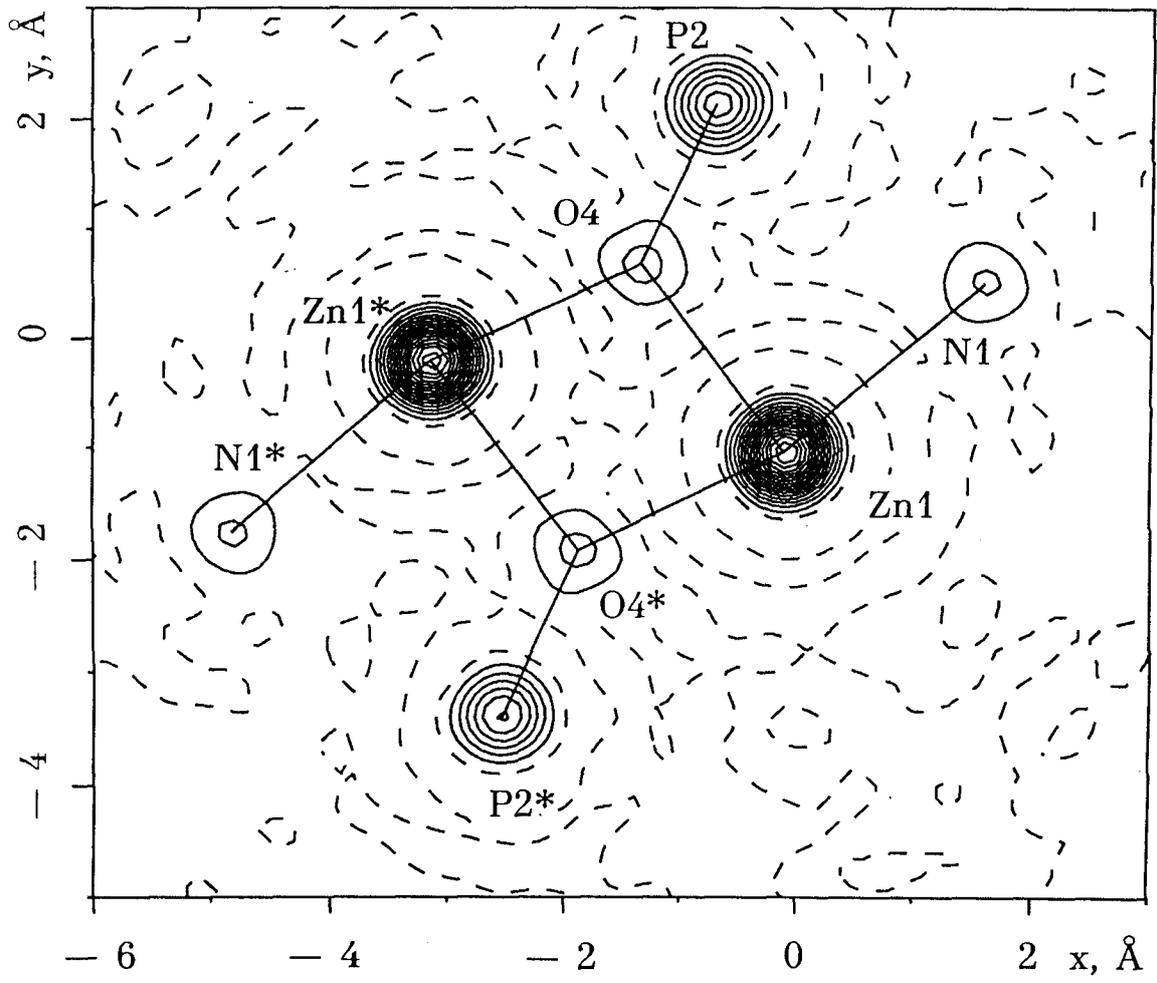
45



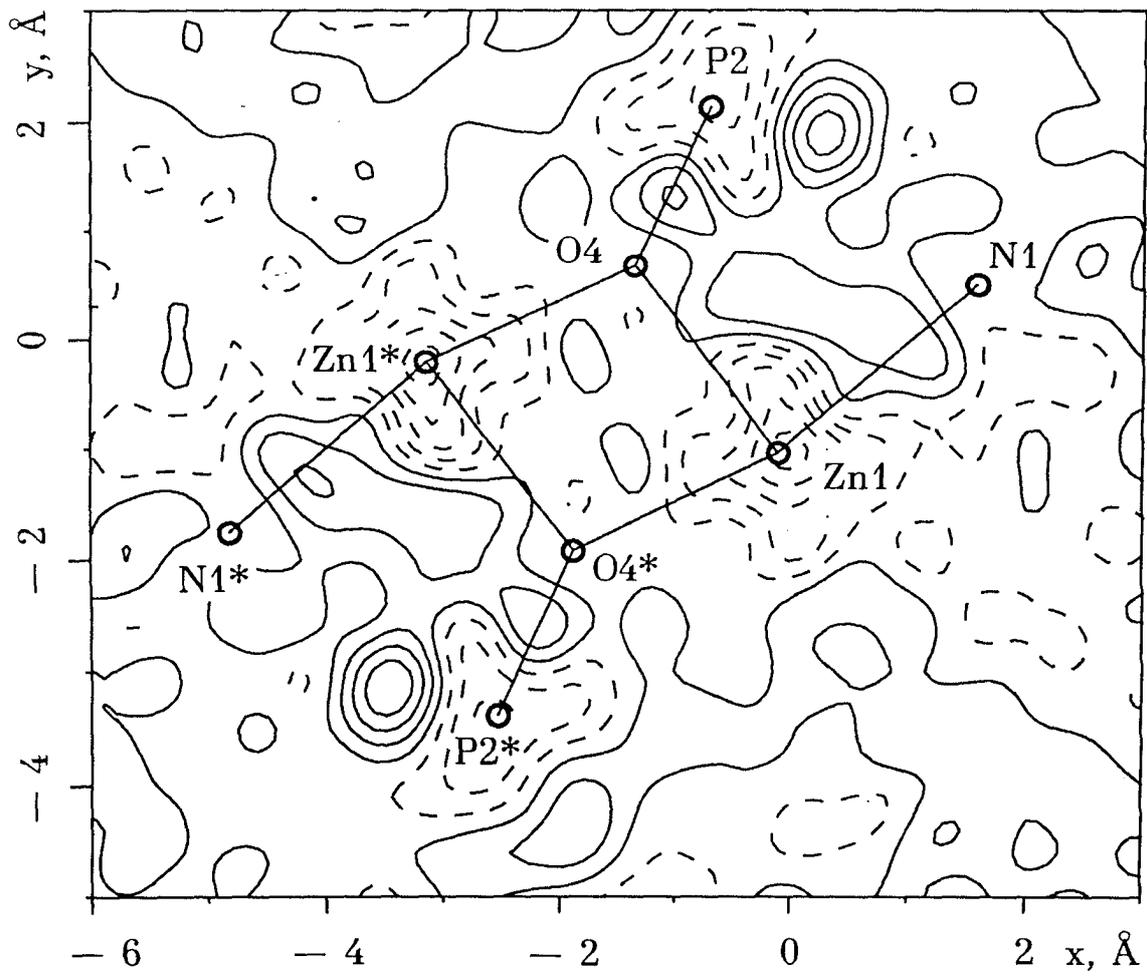
Фиг. 1



Фиг. 2

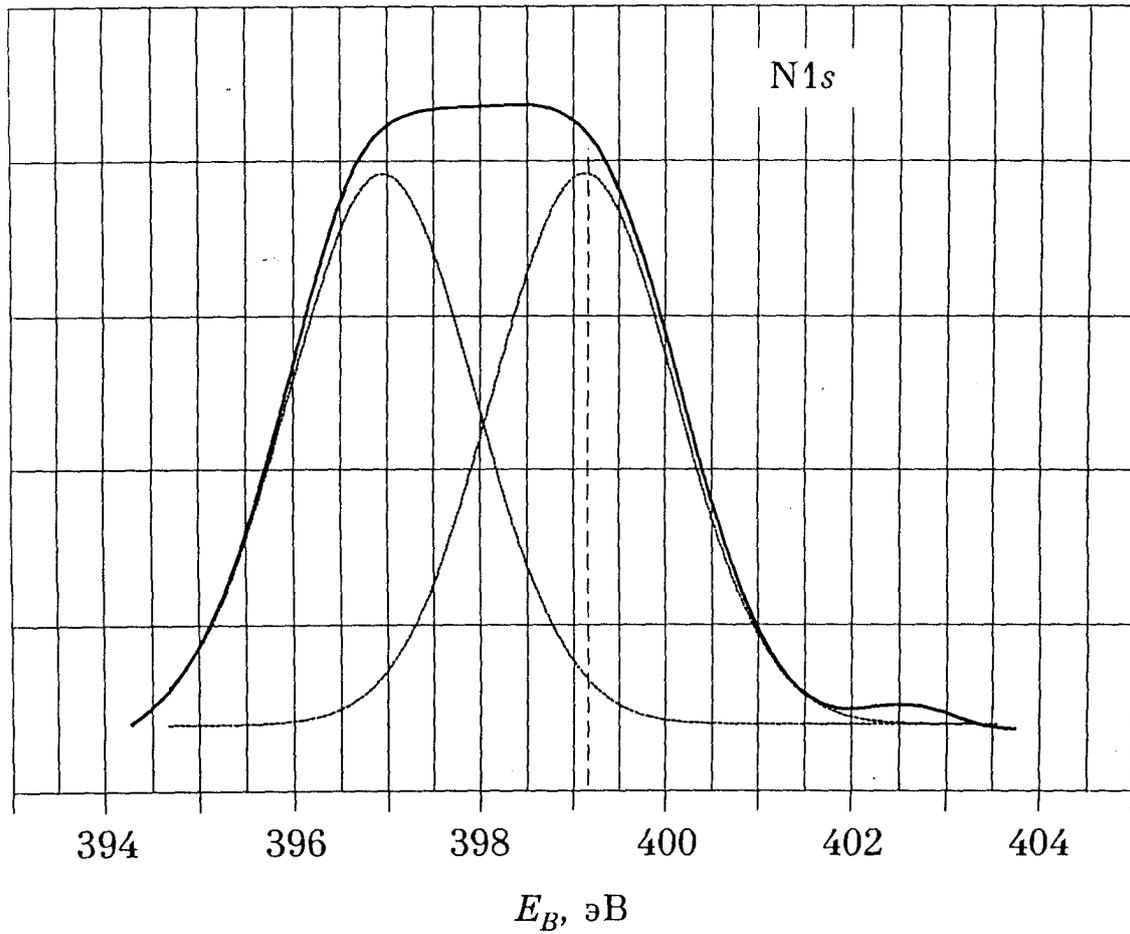


Фиг. 3



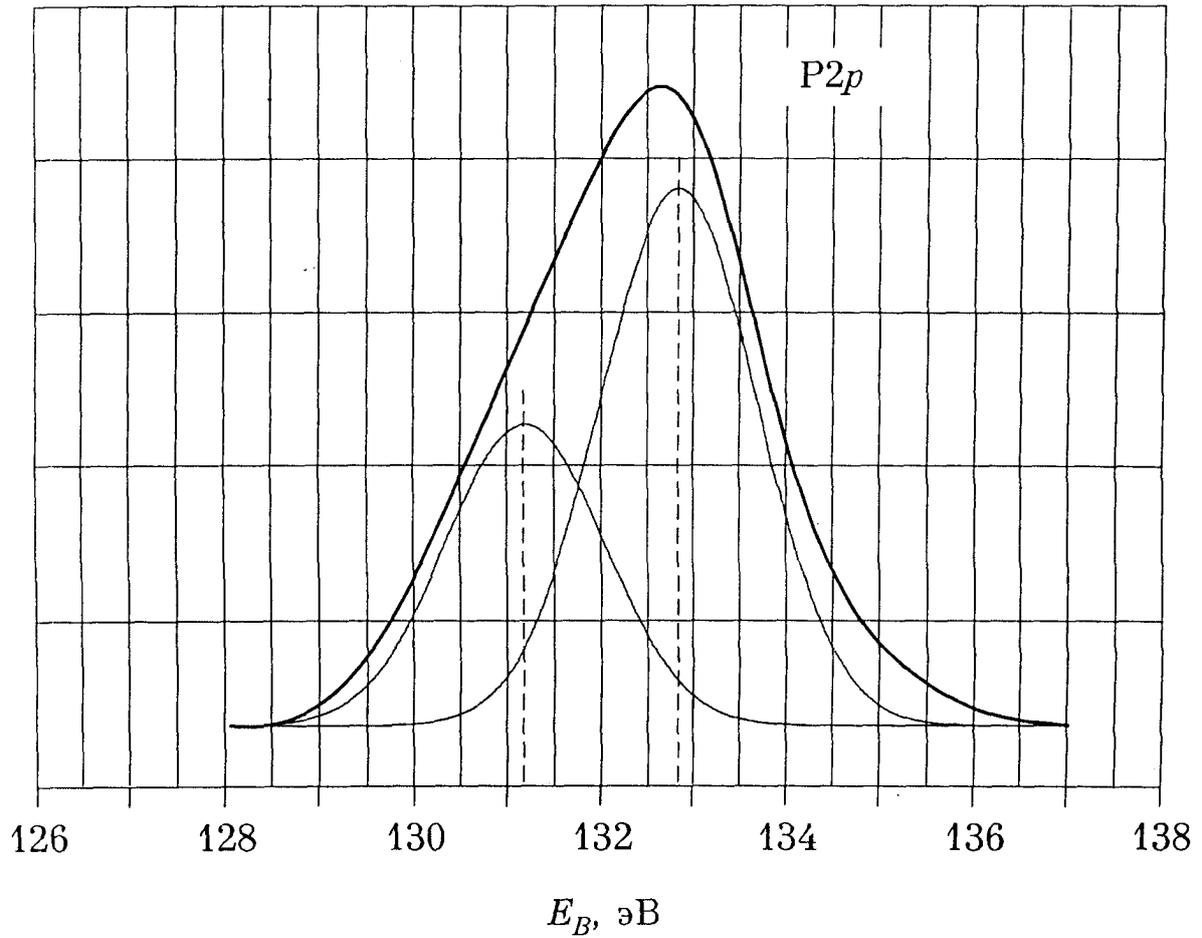
Фиг. 4

Интенсивность, отн. ед.



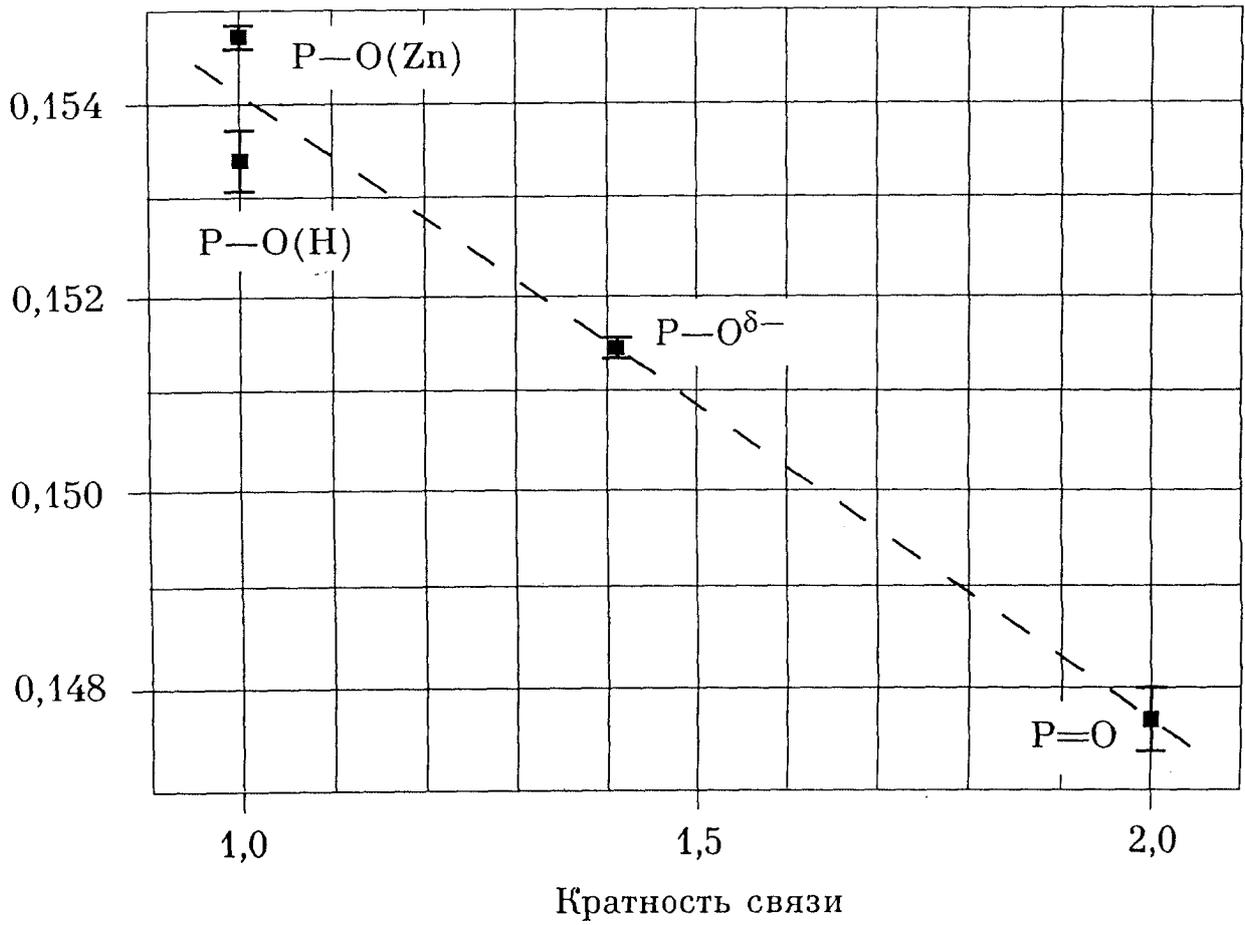
Фиг. 5

Интенсивность, отн. ед.



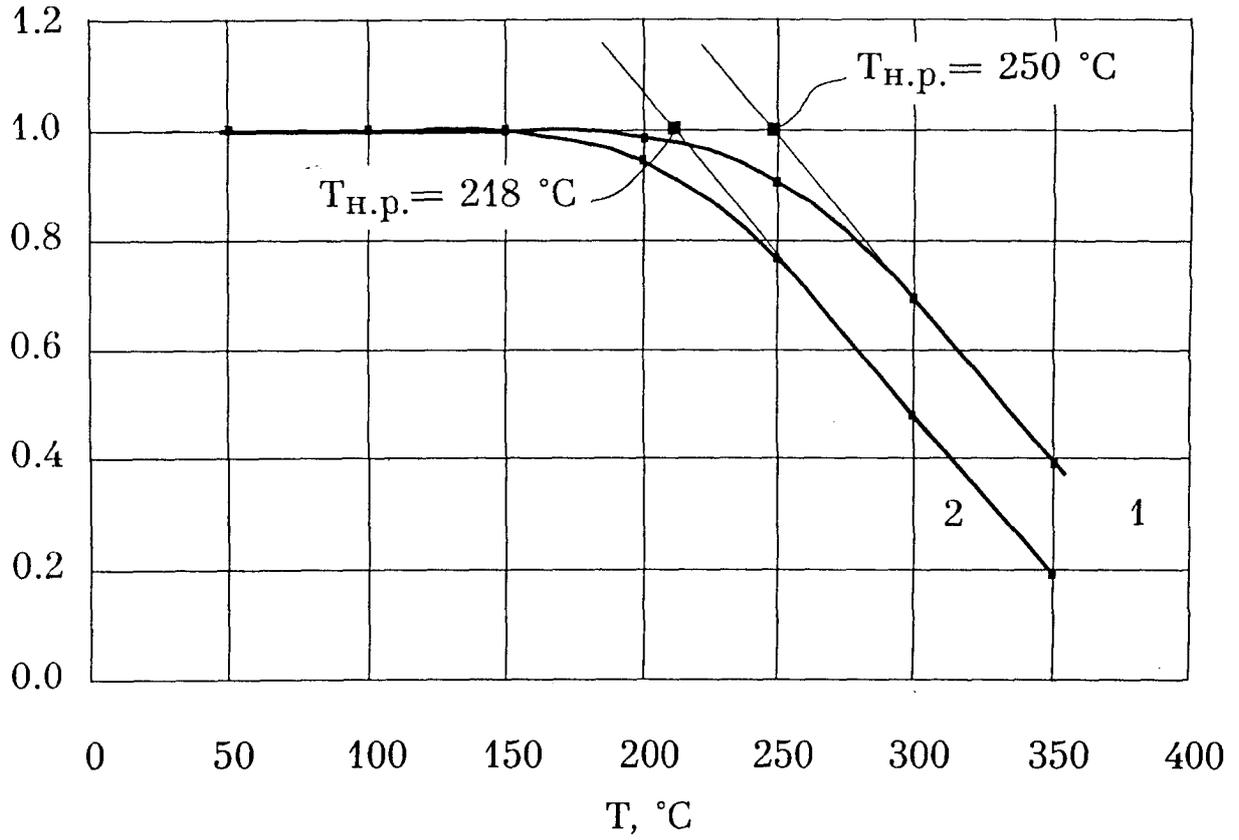
Фиг. 6

Длина связи, нм



Фиг. 7

Нормированная контрастность, отн. ед.



Фиг. 8