

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. Курнакова

На правах рукописи

ИВАНИЦКАЯ ИРИНА АЛЕКСАНДРОВНА

УДК 541.123:546.131:547.288.15:547.422.2

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРИДОВ ШЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ,
КАЛЬЦИЯ И ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНА В ВОДНЫХ
И ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 25-75°C

(02.00.01 - неорганическая химия)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

И.И. Курнаков

Москва - 1991

Работа выполнена на кафедре общей химии Полтавского инженерно-строительного института и в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР

Научный руководитель:

- заслуженный деятель науки и высшей школы Украинской ССР, доктор химических наук, профессор В.Г.Шевчук

Официальные оппоненты:

- заслуженный деятель науки и техники РСФСР, доктор химических наук, профессор И.Н.Лепешков;
- доктор химических наук, профессор А.К.Молодкин.

Ведущая организация:

- ордена Ленина, ордена Октябрьской революции и ордена Трудового Красного Знамени Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова.

Защита диссертации состоится "14" мая 1991 года в 10 час. на заседании Специализированного совета К 002.37.01 по присуждению ученой степени кандидата наук в Институте общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова АН СССР по адресу:

117907, ГСП-I, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР, Москва, Ленинский проспект, 31.

Автореферат разослан "10" апреля 1991 года.

Ученый секретарь

Специализированного совета,
кандидат химических наук

Аленчикова И.Ф.Аленчикова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Поиск, создание и использование новых, более совершенных веществ и материалов, обладающих полезными свойствами, — неотъемлемое условие прогресса науки, техники и современного производства.

Соединения элементов IA, IIA подгрупп периодической системы, гексаметилентетрамин (ГМТА) и диэтиленгликоль (ДЭГ) нашли широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Так, одним из крупнейших потребителей хлоридов лития, кальция и ДЭГ является газовая промышленность, где их используют для осушки газа и в качестве ингибиторов гидратообразования при добыче и подготовке природного газа к транспортировке. Однако, указанные вещества не защищают оборудование газоконденсатных месторождений от коррозии. Кроме того, ингибиторы в газовом потоке смешиваются с минерализованной капально-жидкой влагой, выносимой газом из пластов. Пластовая вода содержит значительное количество хлоридов натрия и кальция, также в ней могут находиться соли калия, магния и редких щелочных элементов, которые постепенно накапливаются в растворе ингибитора и в определенных условиях начинают кристаллизоваться на поверхности труб и оборудования, выводя их из строя. Между тем, химизм взаимодействия этих веществ изучен недостаточно. В этой связи представляется целесообразным исследование фазовых диаграмм растворимости указанных компонентов и физико-химических свойств образовавшихся растворов в полных концентрационных соотношениях и широком интервале температур для решения вопроса оптимизации процесса регенерации минерализованных антигидратных ингибиторов и осушителей газа.

Актуальной задачей, имеющей важное народнохозяйственное значение, является также изыскание эффективных ингибиторов коррозии и гидратообразования для нефтегазодобывающей промышленности. В связи с этим, в объект исследования был введен ГМТА, известный как сильный комплексообразующий лиганд в химии координационных соединений и проявляющий ингибиторное действие по отношению к стали в растворах кислот. В качестве составляющего компонента комплексных ингибиторов наиболее перспективно использовать соли или растворы, характеризующиеся низкой температурой замерзания, например, хлорид кальция.

Настоящая работа посвящена изучению диаграмм растворимости водных и ДЭГ систем из хлоридов щелочных металлов, кальция и

ГМТА для получения на их основе новых антикоррозионных и антигидратных ингибиторов, испытания их в лабораторных и промышленных условиях.

Цель работы. Исследование фазовых равновесий в тройных и четверных водных и диэтиленгликолевых системах, содержащих хлориды щелочных металлов, хлорид кальция и ГМТА, в широком интервале температур; изучение физико-химических свойств существующих в них жидких фаз и кристаллизующихся индивидуальных соединений; выяснение возможных областей их практического применения.

В соответствии с этой целью были поставлены следующие задачи:

- методом изотермической растворимости изучить фазовые отношения в системах $\text{LiCl}-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4-\text{H}_2\text{O}$ ($25, 50^\circ\text{C}$), $\text{CaCl}_2-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4-\text{H}_2\text{O}$ ($25, 50^\circ\text{C}$), $\text{LiCl}-\text{CaCl}_2-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4-\text{H}_2\text{O}$ (25°C), $\text{MeCl}-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4-\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ ($25-75^\circ\text{C}$), $\text{CaCl}_2-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4-\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ ($25-75^\circ\text{C}$), $\text{MeCl}-\text{CaCl}_2-\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ ($50, 75^\circ\text{C}$), $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4-\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ ($25, 50^\circ\text{C}$), где Me - Li, Na, K, Rb, Cs;

- установить взаимное влияние солевых компонентов на совместную растворимость, свойства жидких фаз и на явления всаливания-высаливания; построить изотермы (политермы) растворимости тройных и диаграммы состояния четверных систем;

- определить составы, концентрационные и температурные пределы существования, характер растворимости и оптимальные условия синтеза образующихся в системах соединений; выяснить влияние растворителя на процесс комплексобразования;

- исследовать физико-химические свойства выделенных соединений;

- установить кристаллическую структуру монокристалла одного из соединений;

- провести испытания полученных соединений в качестве ингибиторов коррозии стали в различных коррозионноактивных средах; разработать комплексный ингибитор для газовой промышленности, способный защищать подземное и наземное оборудование скважин газоконденсатных месторождений от гидратообразования, солеотложения и коррозии.

Научная новизна. Впервые методами физико-химического анализа в широком интервале температур изучены фазовые равновесия в тринадцати тройных и двух четверных водно- и диэтиленгликолево-солевых системах из хлоридов щелочных металлов, кальция и ГМТА. Построено 26 изотерм (Зполитермы) растворимости тройных и 3 диаграммы четверных систем. Выяснено взаимное влияние солевых компонентов

на их совместную растворимость и свойства жидких фаз, рассчитаны показатели степени высаливания для эвтонических составов систем. Определены концентрационные и температурные пределы кристаллизации исходных и двойных соединений. Установлено, что количество и состав образующихся в системах сложных соединений сильно зависит как от природы растворителя, так и от природы катионов элементов IA, IIA подгруппы периодической системы. В водной среде происходит образование соединений: $C_6H_{12}N_4 \cdot 2LiCl \cdot 5H_2O$, $C_6H_{12}N_4 \cdot LiCl \cdot 4H_2O$, $C_6H_{12}N_4 \cdot CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $2C_6H_{12}N_4 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$, а в ДЭГ - наблюдается кристаллизация сольватов: $2LiCl \cdot C_4H_{10}O_3$, $CaCl_2 \cdot 3C_4H_{10}O_3$, которые синтезированы в монокристаллическом виде.

Дана физико-химическая характеристика полученных соединений с помощью химического, пикнометрического, кристаллооптического, рентгенофазового, комплексного термического, ИК спектроскопического и других методов исследований. Для них определены: плотность, удельный и молекулярный объемы, показатели преломления света, удельная и молекулярная рефракции, влагопогложительные свойства; сделаны соответствующие выводы относительно ^{их} состава, индивидуальности, термической устойчивости и способов координации к металлу молекул воды, ГМТА и анионов Cl^- .

Впервые изучена и расшифрована кристаллическая структура монокристалла $C_6H_{12}N_4 \cdot LiCl \cdot 4H_2O$.

Доказано, что выделенные гексаметилентетраминовые комплексы заметно снижают коррозию стали в кислой среде, а соединение $2C_6H_{12}N_4 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ является ещё и эффективным ингибитором углекислотной коррозии черных металлов в системе углеводородов, агрессивность которой обусловлена наличием в ней CO_2 и низкомолекулярных карбоновых кислот.

Практическая ценность работы. Результаты исследования взаимоотношений компонентов в водных и ДЭГ системах хлоридных солей и ГМТА, а также фазовые диаграммы растворимости являются необходимой физико-химической основой синтеза индивидуальных фаз, образующихся в этих системах. Кроме того, полученные сведения могут быть использованы в качестве справочного материала в научных исследованиях и прикладных разработках.

Экспериментальные данные по растворимости хлоридных солей щелочных металлов, кальция и ГМТА в ДЭГ и свойствам жидких фаз имеют теоретическое значение для химии неводных растворов, а также могут быть использованы на практике для оптимизации технологического процесса регенерации и обессоливания отработанных растворов ДЭГ на

газовых промыслах.

Установлено, что двойные соединения ГМТА с хлоридами лития и кальция обладают антикоррозионными свойствами и могут найти практическое применение в качестве ингибиторов коррозии стали в растворах кислот. Детальные исследования защитного действия растворов на основе $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в различных коррозионноактивных средах показали, что это соединение является ингибитором углекислотной коррозии черных металлов и может быть использовано в нефтегазодобывающей и перерабатывающей промышленности (авторское свидетельство № 1527955).

Разработан состав, технология приготовления и применения ингибитора К-1-УК для защиты подземного и наземного оборудования скважин газоконденсатных месторождений и установок комплексной подготовки газа от гидратообразования, солеотложения и коррозии. Ингибитор внедрен на Распашновском газоконденсатном месторождении Полтавской области ВПО "Укргазпром". Годовой экономический эффект при обработке 895,6 млн. м³ природного газа составил 95,73 тыс. руб., что подтверждается соответствующими документами.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на: VI Всесоюзной конференции по химии и технологии редких щелочных элементов (Ашхабад, 1983 г.), VI научной конференции молодых ученых Университета дружбы народов им. П. Думумбы (Москва, 1984 г.), Всесоюзной конференции "Химия и технология редких, цветных металлов и солей" (Фрунзе, 1986 г.), VII Всесоюзной конференции по химии и технологии редких щелочных элементов (Апатиты, 1988 г.), VII Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу (Фрунзе, 1988 г.), X Всесоюзном совещании по термическому анализу (Ленинград, 1989 г.), XII Украинской республиканской конференции по неорганической химии (Симферополь, 1989 г.), итоговых научных конференциях Полтавского инженерно-строительного института (1983-1990 г.г.), коллоквиуме лаборатории физико-химического анализа оксидов ИОНХ АН СССР (Москва, 1990 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 19 печатных работ, из них - 6 статей, 12 тезисов докладов, 1 авторское свидетельство.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, семи глав (обзора литературы, экспериментальной части и обсуждения результатов), выводов, библиографии и приложения. Она изложена на 235 страницах машинописного текста, включая 50 рисунков, 62 таблиц и 7 страниц приложения. Список литературы содержит

182 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности выбранного направления исследований, определены цель и задачи работы.

Обзор литературы посвящен анализу имеющихся данных о строении, физико-химических свойствах хлоридов щелочных металлов, кальция и ГМТА, о растворимости и фазовых отношениях этих солей в бинарных, тройных и четверных водных, спиртовых, гликолевых и смешанных системах. Здесь же приводятся сведения о взаимодействии ГМТА с неорганическими солями в водных растворах, о строении и свойствах известных ГМТА комплексов. Рассмотрены причины коррозии, гидратообразования и солеотложения в оборудовании газоконденсатных месторождений и существующие методы борьбы с указанными явлениями с помощью ингибиторов. На основе анализа рассмотренного материала сформулированы конкретные задачи исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества. В работе использовали хлориды щелочных металлов и кальция квалификации "х.ч." и "ч.д.а.", дополнительно очищенные перекристаллизацией из водных растворов, ГМТА марки "фармацевтический" и ДЭГ квалификации "чистый". Для изучения гетерогенных равновесий в диэтиленгликолевых системах исходные соли предварительно обезвоживали.

Методы исследования. Водно-солевые и ДЭГ системы изучали методом изотермической растворимости. Термодинамическое равновесие фаз устанавливалось в течение 2-30 суток.

Химический анализ жидких и твердых фаз проводили на содержание ГМТА, ионов кальция и хлора. Количество ГМТА определяли методом Кьельдаля; ионы кальция - комплексометрическим титрованием раствором трилона Б; хлорид-ион - меркуриметрически по методу Иора (в системах без ГМТА) и по методу Фольгарда (в системах с ГМТА); ионы щелочных металлов находили расчетным путем по разности, исходя из общего содержания хлоридов. Полученные данные для отдельных ионов пересчитывали на солевой состав и затем наносили на диаграммы растворимости. Состав кристаллизующихся твердых фаз устанавливали по методу "остатков" Скрейнемакерса.

Плотность насыщенных равновесных растворов тройных систем измеряли пикнометрически, вязкость - с помощью вискозиметра Оствальда-Пинкевича в камере КС 100/200 (ПНР), показатель преломления на рефрактометре ИРФ-22 в изотермических условиях.

Синтезированные соединения изучались химическим, пикнометрическим, кристаллооптическим, рентгенофазовым, комплексным термическим, ИК спектроскопическим и, частично, рентгеноструктурным методами. Исследовали их влагопоглощительную способность и ингибирующее действие на сталь в коррозионноактивных средах.

Микрофотографии кристаллов получали с помощью микроскопа МБИ-1 и фотоаппарата "Зенит-Е" со специальной системой фотонасадок. Плотность кристаллов определяли пикнометрически в четыреххлористом углероде и бензоле, показатели светопреломления - иммерсионным методом с помощью поляризационного микроскопа МИН-8.

Термоаналитические исследования выполняли на дериватографах "Q -1500 D" и "МОМ-103". Контейнерами для образцов служили платиновые тигли. Нагрев вели на воздухе со скоростью 5 и 10 град./мин. Эталонем сравнения служил прокаленный оксид алюминия.

Рентгенофазовый анализ осуществляли методом порошка на дифрактометрах "Geigerflex" и ДРОН-2,0 с использованием $\text{CuK}\alpha$ - излучения и никелевого фильтра.

Рентгеноструктурные исследования монокристалла $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{LiCl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ проводили на автоматическом дифрактометре "Syntex PI" (MoK α - излучение) методом $\theta / 2\theta$ сканирования. Структура расшифровывалась прямым статистическим методом и уточнялась полнометричным методом наименьших квадратов. Все расчеты и математическая обработка экспериментальных данных выполнялись на ЭЕМ "NOVA-3" по комплексу кристаллографических программ "SHELXL" совместно с А.Н.Соболевым (НИИХИ им.Л.Я.Карпова).

ИК спектры поглощения записывали на спектрофотометрах UR -10 в диапазоне частот 4000-400 cm^{-1} и "Perkin-Elmer 180 и 580" - в области 4000-200 cm^{-1} . Для приготовления образцов использовали стандартные методики суспензирования в вазелиновом масле и прессования таблеток с CaCl_2 .

Поглощение кристаллами влаги изучали в объеме, насыщенном парами воды. Ингибирующее действие ГМТА соединений на образцы-свидетели, изготовленные из стали, исследовали в коррозионно-активных

средах методом гравиметрии. С опыты проводили в лабораторных условиях на специальной установке для коррозионных испытаний и на скважинах газоконденсатных месторождений.

Взаимодействие хлоридов лития и кальция с ГМТА
в насыщенных водных растворах

I. Система $\text{LiCl} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 и 50°C

В результате изучения растворимости в системе хлорид лития-ГМТА-вода при 25 и 50°C были разграничены пределы кристаллизации исходных компонентов (моногидрата хлорида лития и ГМТА) и двух новых соединений: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{LiCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{LiCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис.1). Соединение состава 1:2:5 растворяется incongruently при обеих температурах, в то время как соединение 1:1:4 проявляет конгруэнтную растворимость при 25°C и incongruently - при 50°C. Кроме того, концентрационные пределы его образования с ростом температуры уменьшаются.

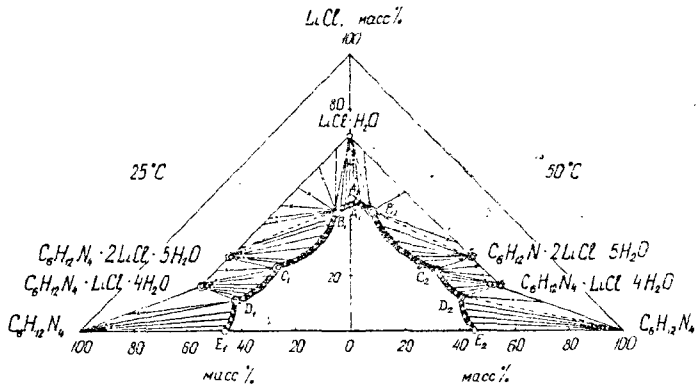


Рис.1. Изотермы растворимости системы
 $\text{LiCl} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 и 50°C

2. Система $\text{CaCl}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 и 50°C

Фазовая диаграмма системы хлорид кальция - ГМТА - вода представлена на рис.2. Изотерма растворимости как при 25°C, так и при 50°C состоит из четырех ветвей, отвечающих выделению из насыщенных равновесных растворов исходных солей и двух соединений

$C_6H_{12}N_4 \cdot CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $2C_6H_{12}N_4 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$. Причем, крайние ветви, соответствующие кристаллизации гексагидрата ($25^\circ C$) или дигидрата ($50^\circ C$) хлорида кальция и ГМГА, чрезвычайно малы. Большую же часть диаграммы растворимости занимает область кристаллизации конгруэнтно растворимого соединения состава 2:1:10, которое образуется в широком диапазоне концентраций компонентов. Ветви кристаллизации соединения 1:1:6, растворяющегося инконгруэнтно, по своим размерам значительно меньше. Кроме того, при $50^\circ C$ в пределах концентраций (масс.%) в жидкой фазе $CaCl_2$ от 54,54 до 45,35 и $C_6H_{12}N_4$ от 1,15 до 1,97, относящихся к области существования этого соединения, система находится в состоянии метастабильного равновесия, которое вызвано способностью хлорида кальция образовывать пересыщенные растворы. Кривая растворимости в этом месте имеет разрыв.

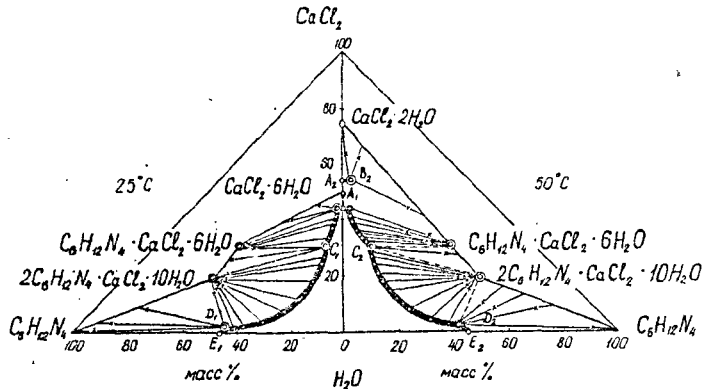


Рис.2. Изотермы растворимости системы $CaCl_2 - C_6H_{12}N_4 - H_2O$ при 25 и $50^\circ C$

Водные диаграммы насыщенных растворов изученных систем полностью подтверждают характер их изотерм растворимости. Перегибы на кривых содержания воды в системах соответствуют точкам, ограничивающим концентрационные пределы кристаллизации солей.

3. Система $LiCl - CaCl_2 - C_6H_{12}N_4 - H_2O$ при $25^\circ C$

Данные по изучению гетерогенных равновесий в четверной системе представлены графически горизонтальной проекцией пространственной диаграммы растворимости (рис.3). Пятнадцать линий дивариантных равновесий фаз и шестнадцать неинвариантных точек позволили разгра-

ничить на изотерме растворимости поля кристаллизации девяти твердых фаз, относительные размеры которых составляют: $C_6H_{12}N_4$ - 0,47%; $C_6H_{12}N_4 \cdot LiCl \cdot 4H_2O$ - 1,20%; $2C_6H_{12}N_4 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ - 54,50%; $C_6H_{12}N_4 \cdot 2LiCl \cdot 5H_2O$ - 25,21%; $C_6H_{12}N_4 \cdot CaCl_2 \cdot 6H_2O$ - 9,23%; $LiCl \cdot H_2O$ - 4,07%; $LiCl \cdot CaCl_2 \cdot 5H_2O$ - 2,07%; $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ - 2,51%; $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ - 0,75%.

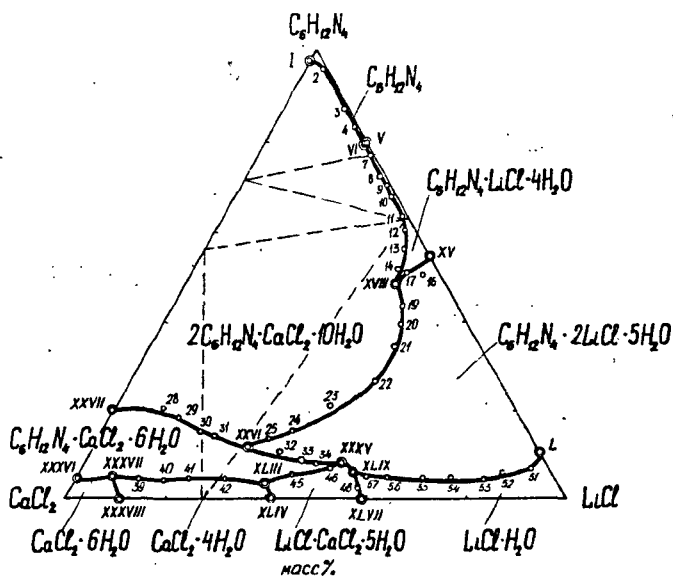


Рис.3. Диаграмма растворимости системы
 $LiCl - CaCl_2 - C_6H_{12}N_4 - H_2O$ при $25^\circ C$

Ввиду высокой комплексообразующей способности ГМТА, соединения, в состав которых он входит, занимает основную часть диаграммы растворимости. Причем, соединение $2C_6H_{12}N_4 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$, которому принадлежит наибольшее по площади поле, характеризуется значительно более низкой растворимостью по сравнению с другими компонентами системы. Самую высокую растворимость имеют ГМТА и гексагидрат

хлорида кальция.

Установлены пути изменения составов растворов при их изотермическом испарении и составы эвтонических и переходных точек. Конгруэнтными, т.е. конечными составами кристаллизации фаз, являются точки VI, XXXVII, XI IX, а инконгруэнтными - XVIII, XXVI, XXXV и XLIII. Проведены количественные определения содержания воды в растворах в расчете на 100 молей солей.

Фазовые взаимоотношения хлоридов щелочных металлов, хлорида кальция и ГМТА в насыщенных диэтиленгликолевых растворах

I. Растворимость хлоридов щелочных металлов, кальция и ГМТА в диэтиленгликоле

В результате изучения бинарных систем хлоридов щелочных металлов, кальция и ГМТА в интервале температур 25–100°C установлено, что наибольшей растворимостью в ДЭГ обладает хлорид лития. Далее в ряду щелочных металлов растворимость уменьшается при переходе от литиевой соли к калиевой, а затем возрастает у рубидиевой и цезиевой. Подобным образом изменяются плотность и показатели преломления насыщенных ДЭГ растворов. Нелинейное изменение растворимости в ряду LiCl–CsCl связано со степенью сольватации их ионов и размером ионного радиуса. Кроме того, хлориды щелочных металлов, за исключением NaCl, а также хлорид кальция и ГМТА имеют положительные температурные коэффициенты растворимости в ДЭГ. Растворимость же хлорида натрия в ДЭГ с ростом температуры уменьшается. Только хлориды лития и кальция образуют с ДЭГ сольваты составов: $2\text{LiCl} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ и $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$. Причем ДЭГ раствор, насыщенный хлоридом лития, отличается очень большой вязкостью.

2. Системы $\text{MeCl} - \text{CaCl}_2 - \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ (Me - Li, Na, K, Rb, Cs) при 25–75°C.

Физико-химическое исследование тройных ДЭГ систем хлоридов щелочных металлов и хлорида кальция показало, что они являются простыми эвтоническими и характеризуются взаимным высаливанием солевых компонентов.

Изотермы плотности, вязкости и показателя преломления ДЭГ растворов систем изменяются в соответствии с их диаграммами растворимости. Экстремальные значения свойств жидких фаз отвечают составам эвтонических точек, которые характеризуются максимальным суммарным содержанием солевых компонентов.

Система $\text{LiCl}-\text{CaCl}_2-\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ отличается от остальных небольшим всаливанием хлорида лития в присутствии хлорида кальция. Об этом свидетельствует и значение α для LiCl , превышающее единицу. Ветвь кристаллизации $2\text{LiCl} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ практически отсутствует, а из ДЭГ растворов почти во всем концентрационном интервале выделяется хлорид кальция в виде сольвата $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$, что объясняется сильным высаливающим действием на него хлорида лития. Повышение температуры не оказывает существенного влияния на этот процесс.

3. Системы $\text{MeCl} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ (Me - Li, Na, K, Rb, Cs) при 25-75°C

Результаты исследования указанных систем свидетельствуют об отсутствии взаимодействия между солевыми компонентами. Изотермы растворимости (25, 50, 75°C) состоят из двух ветвей, соответствующих выделению из насыщенных ДЭГ растворов исходных солей. Исключением являются системы $\text{LiCl} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$, $\text{CaCl}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ в которых разграничены пределы кристаллизации сольватных соединений хлоридов лития, кальция и ГМТА.

На основании данных изотерм растворимости при 25, 50 и 75°C для систем CaCl_2 (NaCl , KCl) - $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ построены политермические диаграммы, характеризующиеся двумя полями кристаллизации твердых фаз (рис. 4).

Отнесение вышеперечисленных систем к эвтоническому типу подтверждают и кривые физико-химических свойств жидких фаз, которые полностью соответствуют виду изотерм растворимости.

На кривой растворимости системы $\text{LiCl} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ практически нет участка, указывающего на выделение в твердую фазу $2\text{LiCl} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$. При добавлении более растворимой соли *LiCl* в раствор, насыщенный ГМТА, происходит кристаллизация последнего в широком концентрационном интервале. Кроме того, начиная с содержания в растворе (масс.%) $\text{LiCl} - 9,04$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - 5,59$ (25°C); $\text{LiCl} - 11,27$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - 6,35$ (50°C) и при дальнейшем увеличении концентрации хлорида лития наблюдается сильная вогнутость ветви кристаллизации ГМТА и ее разрыв. В дальнейшем образуется однородная густая масса жидкой и твердой фаз, которая затрудняет отбор проб из сосудов растворимости. Повышение же растворимости солей свидетельствует о проявлении процесса всаливания.

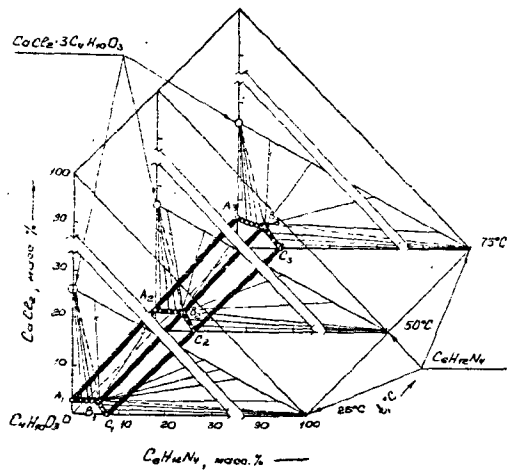
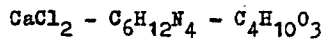


Рис. 4. Политерма растворимости системы.



4. Система $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ при 25 и 50°C.

В четверной системе $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ при 25 и 50°C разграничены поля кристаллизации NaCl , $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$. Три линии дивариантных равновесий ($\text{NaCl} + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$) пересекаются в эвтонической точке, которая соответствует максимальному суммарному содержанию раствора и является конечной точкой кристаллизации с выделением в твердую фазу $\text{NaCl} + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 + \text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$.

Поле наибольших размеров на обеих диаграммах растворимости принадлежит сольвату хлорида кальция. Наименьшую площадь занимает поле кристаллизации ИМТА. С ростом температуры от 25 до 50°C поле кристаллизации хлорида натрия увеличивается за счет сокращения размеров поля сольвата хлорида кальция, что хорошо согласуется с растворимостью этих солей в ДЭГ.

Физико-химические свойства синтезированных соединений

На основе данных фазовых равновесий в водно-солевых системах и растворимости хлорида кальция в ДЭГ осуществлен синтез соединений следующего состава: $C_6H_{12}N_4 \cdot LiCl \cdot 4H_2O$, $C_6H_{12}N_4 \cdot 2LiCl \cdot 5H_2O$, $C_6H_{12}N_4 \cdot CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $2C_6H_{12}N_4 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$, $CaCl_2 \cdot 3C_4H_{10}O_3$.

Они идентифицированы химическим, пикнометрическим, кристаллооптическим, рентгенофазовым, комплексным термическим и ИК спектроскопическим методами, изучены влагопоглотительные и антикоррозионные свойства. Получены микрофотографии кристаллов и определены их характерные константы (таблица).

В результате кристаллооптических исследований установлено, что почти все выделенные кристаллы анизотропны, оптически одноосны. Исключение составляет соединение $2C_6H_{12}N_4 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$, которое является изотропным веществом и принадлежит к кубической сингонии.

Кристаллы всех соединений очень гигроскопичны. Постепенно растворяясь в сорбированной воде, они продолжают поглощать влагу из окружающего воздуха.

Рентгенофазовый анализ исходных солей и полученных комплексов показал, что все они характеризуются индивидуальным набором межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей дифракционных линий, имеют самостоятельные кристаллические решетки.

Обобщая результаты комплексных термических исследований необходимо отметить, что все ГМТА соединения первоначально подвергаются ступенчатой дегидратации с поглощением тепла в интервале температур 100–200°C. Причём водородносвязанная вода удаляется при более низких температурах (130–150°C), чем вода, связанная с катионом металла координационной связью (180°C). Процесс дегидратации сопровождается частичным разложением молекул ГМТА. Дальнейшее повышение температуры приводит к полному разложению комплексов (~225°C) с образованием аммиака, формальдегида и хлоридов лития или кальция. Характерным для всех соединений является и то, что в интервале температур 400–600°C наблюдается сложный экзотермический эффект, связанный с окислением в атмосфере воздуха продуктов распада ГМТА.

С целью установления координационных связей молекул воды и ГМТА в комплексах, положения анионов хлора и строения синтезиро-

Таблица

Характерные константы исходных и синтезированных соединений

Соединение	Молекулярная масса	Плотность, $\times 10^3$ кг/м ³	Удельный объем, $\times 10^{-4}$ м ³ /кг	Молекулярный объем, $\times 10^{-2}$ м ³ /кмоль	Показатели преломления		Удельная рефракция, $\times 10^{-4}$ м ³ /кг	Молекулярная рефракция, $\times 10^{-2}$ м ³ /кмоль
					n_D	n_D		
LiCl *)	42,39	2,07	4,83	2,05	1,662	-	1,79	0,76
LiCl·H ₂ O*)	60,41	1,78	5,62	3,39	-	-	-	-
CaCl ₂ *)	110,99	2,51	3,98	4,42	1,52	-	1,21	1,34
CaCl ₂ ·6H ₂ O*)	219,08	1,68	5,95	13,04	1,417	1,393	1,46	3,20
C ₆ H ₁₂ N ₄ *)	140,19	1,34	7,46	10,46	1,592	-	2,52	3,54
C ₆ H ₁₂ N ₄ ·2LiCl·5H ₂ O	315,05	1,34	7,47	23,51	1,555	1,520	2,33	7,35
C ₆ H ₁₂ N ₄ ·LiCl·4H ₂ O	254,64	1,30	7,71	19,59	1,513	1,506	2,30	5,87
C ₆ H ₁₂ N ₄ ·CaCl ₂ ·6H ₂ O	359,27	1,48	6,76	24,28	1,535	1,523	2,08	7,49
2C ₆ H ₁₂ N ₄ ·CaCl ₂ ·10H ₂ O	571,52	1,43	6,99	39,97	1,513	-	2,10	12,01
CaCl ₂ ·3C ₄ H ₁₀ O ₃	429,35	1,13	8,85	37,99	1,522	1,495	2,64	11,33

Примечание: *) - литературные данные

званных соединений были исследованы их ИК спектры поглощения в области $4000-200 \text{ см}^{-1}$. Полученные данные свидетельствуют о том, что частоты валентных колебаний связей C-N ($1010, 1050, 1240 \text{ см}^{-1}$) молекул ГМТА в ИК спектрах всех соединений сохраняются неизменными, что объясняется большой жесткостью их. В случае соединений 1:1:4 и 2:1:10 основные колебательные частоты ГМТА практически не изменяются. В соединениях 1:2:5 и 1:1:6 наблюдается расщепление полос поглощения валентного колебания связи C-N каркаса ГМТА (при 515 и 675 см^{-1}). Это свидетельствует о понижении симметрии молекулы ГМТА.

Полоса деформационного колебания воды на ИК спектрах всех соединений, кроме 1:1:4 (1680 см^{-1}), также расщеплена, указывая на наличие в их структурах двух типов кристаллографически неравноценных молекул воды: координационно- и водородносвязанной.

В ИК спектрах соединений 1:2:5 и 1:1:6 присутствуют полосы поглощения, вызываемые колебанием связи Me-N ($330, 365 \text{ см}^{-1}$), что говорит о непосредственной координации ГМТА к металлу за счет атомов азота. А в ИК спектре поглощения соединения 1:2:5 проявляются еще и полосы поглощения валентных колебаний связи Me-Cl (область $500-100 \text{ см}^{-1}$). Они расщеплены, указывая на наличие неравнозначно связанных с катионом лития атомов хлора. Кроме этого, в области $450-200 \text{ см}^{-1}$ зафиксированы дополнительные полосы, обусловленные валентными колебаниями Me-O.

Наличие в спектрах синтезированных гидратированных соединений полос валентных, деформационных, либрационных колебаний H_2O и характер процессов дегидратации этих соединений указывают на участие молекул воды в образовании внутренних и внешних координационных сфер комплексов.

Расшифрована структура монокристалла $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{LiCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис.5). Установлена его принадлежность к гексагональной сингонии, пространственная группа симметрии R 32. Параметры элементарной кристаллической ячейки: $a = b = 12,546(2) \text{ \AA}$; $c = 43,38(1) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$; $V = 5913(3) \text{ \AA}^3$; $Z = 18$; $\rho_{\text{рент.}} = 1,29 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $\rho_{\text{ликн.}} = 1,30 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Основу структуры комплекса составляет координационный тетраэдр атома лития, образованный четырьмя атомами кислорода молекул воды. Длины связей в тетраэдре - $(\text{Li}-\text{O})_{\text{ср.}} = 1,940 \text{ \AA}$, валентные углы при атоме лития- $(\text{O}-\text{Li}-\text{O})_{\text{ср.}} = 109,3^\circ$. Молекулы ГМТА в кристалле расположены на осях второго порядка таким образом, что в одной молекуле ось 2 проходит через атомы

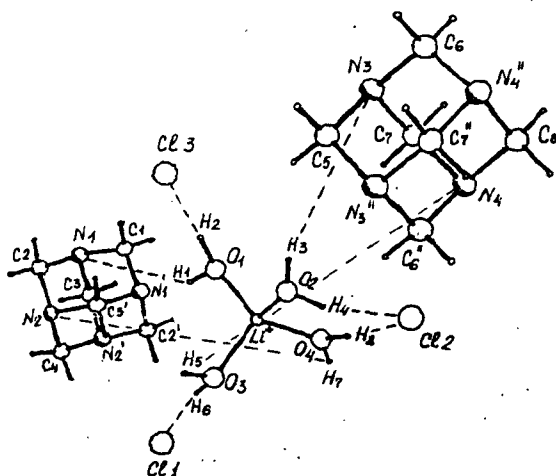


Рис.5. Проекция структуры $C_6H_{12}N_4 \cdot LiCl \cdot 4H_2O$ на плоскость X-Y

$C_5 - C_8$, а в другой - через атомы $C_1 - C_4$, т.е. в каждом из этих случаев независимой является половина молекулы ГМТА. Длины связей C-N лежат в пределах 1,454-1,483 Å, валентные углы N - C - N и C - N - C - соответственно в пределах 111,4-113,3° и 107,1-109,0°. Атомы хлора занимают частное положение и расположены на кристаллографических осях третьего порядка. Молекулы ГМТА и анионы хлора находятся во внешней координационной сфере и соединены с молекулами воды из тетраэдров $[Li(OH_2)_4]^+$ водородными связями.

Гидратные соединения ГМТА с хлоридами лития и кальция как ингибиторы коррозии

Поскольку в состав синтезированных соединений входит ГМТА, известный как ингибитор кислотной коррозии стали, были проведены ис-

пытания влияния этих веществ на коррозию стали в соляной кислоте. Установлено, что все они заметно снижают коррозионный процесс. Однако, наиболее высоким ингибиторным эффектом обладает соединение $2C_6H_{12}N_4 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$. Так, при содержании его в 12%-ной соляной кислоте в количестве 5 кг/м^3 при 80°C скорость коррозии стали снижается в 17,3 раза. Для более детального исследования защитных свойств этого соединения были использованы различные коррозионно-активные среды.

Установлено, что степень защиты от коррозии у $2C_6H_{12}N_4 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ выше, чем у ГМТА, что связано с различным механизмом их ингибирующего действия. Эффективность ингибитора $2C_6H_{12}N_4 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ наиболее высока в коррозионной среде, содержащей воду, уксусную кислоту, углекислый газ и керосин. Эта среда является модельной средой, имитирующей условия эксплуатации газопромышленного оборудования. Кроме того, $2C_6H_{12}N_4 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ хорошо растворяется в воде и водных растворах хлорида кальция, диэтиленгликоля, метанола, которые применяются на газоконденсатных месторождениях в качестве ингибиторов гидратообразования.

Учитывая характер эксплуатации газоконденсатных скважин, существующие методы борьбы с возникающими осложнениями в процессе работы, а также положительный защитный эффект $2C_6H_{12}N_4 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$, был разработан промышленный комплексный ингибитор К-1-УК, способный защищать оборудование от коррозии, вызываемой углекислым газом и низкомолекулярными органическими кислотами, а также предотвращать процессы гидратообразования и солеотложения. В результате испытаний ингибитора на скважинах газоконденсатного месторождения было установлено, что скорость коррозии стали не превышает $0,007 \text{ мм/год}$. Это значительно ниже допустимых норм.

Основу ингибитора К-1-УК составляет 30%-ный раствор хлорида кальция, содержащий поверхностноактивные вещества: алкилбензилпиридинийхлорид (катапин) и ГМТА. Ингибитор внедрен на газоконденсатных месторождениях Полтавской области. Эффективность защиты подземного и наземного оборудования газоконденсатных скважин от коррозии составляет 98-99%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При исследовании фазовых равновесий в системах $MeCl (CaCl_2) - C_6H_{12}N_4 - H_2O (C_4H_{10}O_3)$ и $MeCl - CaCl_2 - C_4H_{10}O_3$ (Me = Li, Na, K, Rb, Cs) установлено, что солевые компо-

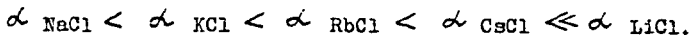
ненты в водных и ДЭГ растворах ведут себя по-разному. Здесь проявляется как природа растворителя, так и природа катионов элементов IA, IIA подгрупп периодической системы. Так, в водной среде хлориды лития и кальция, обладающие целым рядом отличительных свойств по сравнению с солями ряда $\text{NaCl}-\text{CsCl}$ и $\text{BaCl}_2-\text{BaCl}_2$, образуют с ГМТА по два гидратированных соединения следующих составов: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{LiCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{LiCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. В растворах ДЭГ взаимодействие между хлоридами щелочных металлов, хлоридом кальция и ГМТА отсутствует, образуются лишь сольваты $2\text{LiCl} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ и $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$. Отсутствие двойных и более сложных соединений в диэтиленгликолево-солевых системах объясняется дифференцирующими свойствами ДЭГ, понижающими вероятность проникновения посторонних ионов в структуры солей.

При оценке энергии сольватации катионов щелочных металлов в ДЭГ на основе значений плотности и концентрации насыщенных растворов проявляется закономерность её уменьшения от лития к калию, а затем возрастания у рубидия и цезия. Энергия сольватации иона Li^+ в ДЭГ с избытком компенсирует затраты на преодоление сил сцепления ионов в кристаллической решетке, что обуславливает высокую растворимость LiCl . С увеличением размеров катионов Na^+ и K^+ энергии их сольватации уменьшаются быстрее, чем энергии решеток солей, что ведет к падению растворимости NaCl и KCl . Для хлоридов рубидия и цезия скорости изменения энергии решеток и энергии сольватации ионов близки по значениям. При такой ситуации разрушается структура растворителя, приводящая к увеличению "свободных" молекул ДЭГ в растворе, и растворимость этих солей резко возрастает. ДЭГ раствор хлорида кальция аналогичен ДЭГ раствору KCl .

Установлено, что ДЭГ растворы солей подчиняются основным законам водных растворов электролитов. В то же время, природа растворителя проявляется в простоте исследованных ДЭГ систем по сравнению с водными. Они относятся к эвтоническому типу и характеризуются взаимным высаливанием из ДЭГ растворов солевых компонентов. К сравнительно чисто качественной оценке растворимости и высаливания в этих системах привлечено представление об относительной прочности складывающейся в растворе ближней упорядоченности ионов, свойственной структуре соли. Чем прочнее эта упорядоченность, тем менее растворима соответствующая соль, и тем бо-

лее значительным является высаливание.

При анализе процессов высаливания компонентов в тройных ДЭГ системах установлено, что менее растворимое соединение высаливается из растворов более растворимым. Известно также, что высаливание определяется степенью сольватации ионов, которая в свою очередь, как описано выше, зависит от величины их радиусов. Поэтому, как в водных, так и в ДЭГ системах с увеличением ионного радиуса наблюдается закономерное изменение коэффициента высаливания в ряду элементов IA подгруппы следующим образом:

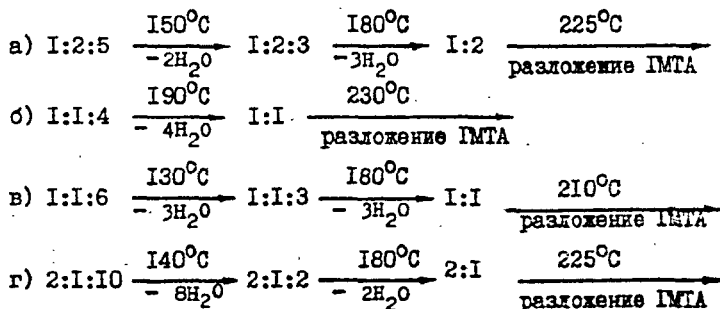


Сравнительно небольшой ионный радиус лития и высокая энергия сольватации его иона определяет сильную высаливающую способность хлорида лития.

В процессе комплексообразования хлоридов лития и кальция с таким типичным донорным лигандом, как ГМТА, решающую роль играет природа центрального атома-комплексообразователя. Обнаруженные в системах $\text{LiCl} (\text{CaCl}_2) - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ соединения синтезированы на основе диаграмм растворимости методом изотермической кристаллизации при различных температурах растворов.

В результате кристаллооптических исследований установлено, что кристаллы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{LiCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{LiCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ анизотропны. Только соединение $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ является изотропным веществом, принадлежащим к кубической сингонии.

Термогравиметрические данные указывают на многоступенчатый механизм дегидратации ГМТА комплексов по схемам:



На основании ИК спектров поглощения синтезированных кристал-

логидратов, а также принимая во внимание литературные данные и результаты термического и рентгеноструктурного анализов, установлено, что ГМТА и вода связаны с катионом металла различными способами:

1/ в соединении 1:2:5 координационную связь с двумя катионами Li^+ образуют три молекулы воды (через атомы кислорода), молекула ГМТА (через атомы азота) и анионы хлора. Остальные две молекулы воды являются водородносвязанными. Причем анион Cl^- и молекула ГМТА, входя во внутреннюю координационную сферу комплекса, выполняют роль мостиковых лигандов между двумя атомами лития;

2/ в соединении 1:1:4 координационную связь с литием образуют через атомы кислорода только четыре молекулы воды. Молекула ГМТА и анион Cl^- находятся во внешней координационной сфере и соединены с молекулами воды из тетраэдра $[\text{Li}(\text{OH}_2)_4]^+$ водородными связями;

3/ в соединении 1:1:6 к катиону Ca^{2+} координируются молекула ГМТА и три молекулы воды. Оставшиеся 3 молекулы воды образуют водородные связи с атомами азота ГМТА, не участвующими в координации с металлом;

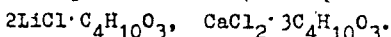
4/ в соединении 2:1:10 ближайшее окружение металла - комплексобразователя Ca^{2+} составляют шесть молекул воды, образуя октаэдр $[\text{Ca}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. Молекулы воды из октаэдра участвуют в водородных связях с ближайшими к ним атомами азота молекул ГМТА, с анионами хлора и четырьмя кислородными атомами некоординированных ионами металла молекул воды. В свою очередь некоординированные катионом металла 4 молекулы H_2O связаны водородными связями с ближайшими к ним атомами азота ГМТА и анионами Cl^- .

В В О Д Н

I. Методом изотермической растворимости исследованы фазовые равновесия в 13 тройных и 2 четверных водно- и диэтиленгликолево-солевых системах, содержащих хлориды щелочных металлов, хлорид кальция и ГМТА: $\text{LiCl}-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4-\text{H}_2\text{O}$ (25,50°C), $\text{CaCl}_2-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4-\text{H}_2\text{O}$ (25,50°C), $\text{LiCl}-\text{CaCl}_2-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4-\text{H}_2\text{O}$ (25°C), $\text{MeCl}-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4-\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ (25,50,75°C), $\text{MeCl}-\text{CaCl}_2-\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ (50,75°C), $\text{CaCl}_2-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4-\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ (25,50,75°C), $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4-\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ (25,50°C), где Me-Li, Na, K, Rb, Cs. Выяснены процессы химического взаимодействия солей и взаимного их влияния на совместную растворимость. Установ-

лены количество, состав и концентрационные пределы кристаллизации образующихся фаз. Для тройных систем построены 26 изотерм и 3 поллитермы растворимости, для четверных — горизонтальные проекции трех пространственных фазовых диаграмм растворимости. Впервые получены экспериментальные данные по плотности, вязкости и показателю преломления насыщенных равновесных растворов вышеперечисленных тройных солевых ДЭГ систем во всем интервале концентраций.

2. На основе экспериментального материала и литературных данных выяснена комплексобразующая способность ГТА в водных и гликолевых растворах хлоридных солей, находящаяся в сильной зависимости как от природы элементов IA, IIA подгрупп периодической системы, так и от природы растворителя. Установлено, что в водной среде происходит образование соединений: $C_6H_{12}N_4 \cdot 2LiCl \cdot 5H_2O$, $C_6H_{12}N_4 \cdot LiCl \cdot 4H_2O$, $C_6H_{12}N_4 \cdot CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $2C_6H_{12}N_4 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$. Повышение температуры от 25 до 50°C на состав образующихся соединений не влияет. В ДЭГ системах взаимодействие между соевыми компонентами отсутствует. ГТА и хлориды натрия, калия, рубидия, цезия соединений с ДЭГ не образуют, а хлориды лития и кальция кристаллизуются из насыщенных растворов в виде сольватов:



3. В четверной водной системе из хлоридов лития, кальция и ГТА разграничены поля кристаллизации девяти твердых фаз. Показано, что наибольшую площадь (54,50%) занимает на диаграмме растворимости соединение $2C_6H_{12}N_4 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$. Определены пути изменения составов растворов при их изотермическом испарении, инвариантные и конечные точки кристаллизации фаз.

4. Исследование в широком интервале температур солевых ДЭГ систем показало, что все они являются эвтоническими и характеризуются взаимовысаливанием солевых компонентов. Проведена количественная оценка данных процессов.

5. На основе данных по изучению фазовых равновесий в системах определены условия образования и характер растворимости двойных гидратированных соединений ГТА с хлоридами лития и кальция. Проведен синтез вышеуказанных соединений и сольвата хлорида кальция, которые идентифицированы с помощью химического, пикнометрического, кристаллооптического, рентгенофазового, комплексного термического, ИК спектроскопического и гравиметрического методов анализа. На основе полученных при этом данных определены основные физико-химические характеристики полученных соединений (плотность, удельный и мольный объемы, показатели преломления света, удельная

и молекулярная рефракция, влагопоглощительные и ингибирующие свойства) и подтверждена их индивидуальность.

6. С помощью комплексного термического анализа изучено поведение выделенных соединений при нагревании на воздухе. Установлено, что все ГМТА соединения первоначально подвергаются ступенчатой дегидратации, которая непосредственно переходит в разложение комплексов при температуре $\sim 220^\circ\text{C}$.

7. На основании ИК спектроскопических данных установлены способы координации к металлу лигандов (H_2O , ГМТА). Высказано предположение о строении комплексных соединений. Молекулы ГМТА связаны с катионом металла: а) непосредственно, б) через молекулы воды водородной связью. Молекулы воды: а) непосредственно координированы к катиону металла, б) связаны с атомами азота (ГМТА) водородной связью.

8. Впервые расшифрована кристаллическая структура монокристалла $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{LiCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, который принадлежит к гексагональной сингонии, пр. гр. симметрии R 32. Параметры элементарной ячейки: $a = b = 12,546(2) \text{ \AA}$, $c = 43,38(1) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$; $V = 5913(3) \text{ \AA}^3$; $Z = 18$; $\rho_{\text{рент.}} = 1,29 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $\rho_{\text{пикн.}} = 1,30 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

9. Доказано, что соединения ГМТА с хлоридами лития и кальция обладают ингибиторным действием по отношению к стали в кислых средах, а соединение $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ является ингибитором углекислотной коррозии черных металлов и может быть использовано в нефтегазодобывающей и перерабатывающей промышленности.

10. Разработан состав, технология приготовления и применения нового комплексного ингибитора К-І-УК для защиты подземного и наземного оборудования скважин газоконденсатных месторождений и установок комплексной подготовки газа от гидратообразования, коррозии и солеотложения. Годовой экономический эффект от внедрения этого ингибитора на Распашновском ГКМ Полтавского ГПУ составил 95,73 тыс. руб.

Работы, опубликованные по теме диссертации:

1. Шевчук В.Г., Стороженко Д.А., Буныкина Н.В., Дрючко А.Г., Иванецкая И.А. О взаимодействии в растворах сульфатных, нитратных и хлоридных солей редких щелочных элементов, кальция и неодима. / Тез. докл. УІ Всесоюз. конф. по химии и технологии редких щелочных элементов. Ашхабад, 1983. С.47.

2. Иваничкая И.А. О взаимодействии гексаметилентетрамина с хлоридами лития и кальция в водных растворах при 25°C. // Материалы VII конф. молодых ученых УДН им. П.Лумумбн. Ч.1. Деп. ВИНТИ, 1984. № 5036-84. С.104-106.
3. Иваничкая И.А. Исследование совместной растворимости хлорида кальция и гексаметилентетрамина в диэтиленгликоле при 25 и 50°C. // Материалы VIII конф. молодых ученых УДН им. П.Лумумбн. Ч.1. Деп. ВИНТИ, 1985. № 3713-85. С.148-151.
4. Иваничкая И.А., Шевчук В.Г. Системы $\text{LiCl} (\text{CaCl}_2) - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C. // Журн. неорган. химии. 1985. Т.30. № 8. С.2141-2145.
5. Иваничкая И.А., Шевчук В.Г. Исследование растворимости в системе $\text{LiCl} - \text{CaCl}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C. // Журн. неорган. химии. 1985. Т.30. № 10. С. 2693-2695.
6. Иваничкая И.А., Вайсфельд М.И., Шевчук В.Г. Совместная растворимость хлоридов лития и кальция в этиленгликоле при 25 и 50°C. // Журн. неорган. химии. 1986. Т.31. № 1. С. 243-246.
7. Иваничкая И.А., Вайсфельд М.И., Шевчук В.Г. Система $\text{LiCl} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 50°C. // Журн. неорган. химии. 1986. Т.31. № 1. С. 274-277.
8. Иваничкая И.А., Лазоренко Н.М., Стороженко Д.А., Шевчук В.Г. Взаимодействие хлоридов рубидия, цезия с хлоридом гадолиния и гексаметилентетрамином при 25-100°C. / Тез. докл. Всесоюз. конф. "Химия и технология редких, цветных металлов и солей". Фрунзе, 1986. С.288.
9. Иваничкая И.А., Волошко А.А., Попов А.И., Шевчук В.Г. Полимеры растворимости систем $\text{NaCl} (\text{KCl}) - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$. // Журн. неорган. химии. 1988. Т.33. № 2. С. 482-485.
10. Шевчук В.Г., Иваничкая И.А., Попов А.И. Фазовые равновесия в системах хлорид натрия (калия) - хлорид кальция - диэтиленгликоль при 50°C. / Тез. докл. VII Всесоюз. совещ. по физико-химическому анализу. Фрунзе, 1988. С.507-508.
11. Иваничкая И.А., Шевчук В.Г. Физико-химические исследования систем $\text{MeCl} - \text{гексаметилентетрамин} - \text{диэтиленгликоль}$ (Me - Na, K, Rb, Cs) при 25-75°C. / Тез. докл. VII Всесоюз. совещ. по физико-химическому анализу. Фрунзе, 1988. С.508-509.
12. Шевчук В.Г., Иваничкая И.А., Буякина Н.В., Стороженко Д.А., Омелян В.И., Ширай Ю.В. Взаимодействие хлоридов, нитратов, сульфатов лития с редкоземельными элементами и гексаметилен-

- тетрамином в водных растворах при 25-100°C. / Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по химии и технологии редких щелочных элементов. Апатиты, 1988. С.36-37.
13. Стороженко Д.А., Иванюк И.А., Бунякина Н.В., Ширай Ю.В., Смелян В.И. Синтез и физико-химические исследования двойных хлоридов, нитратов, сульфатов рубидия и цезия с кальцием, лантаном, неодимом, иттербием. / Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по химии и технологии редких щелочных элементов. Апатиты, 1988. С. 38-39.
14. Шевчук В.Г., Петров Г.В., Иванюк И.А., Волошко А.А. Изотерма растворимости эвтонических составов системы $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$. // Деп. УкрНИИТИ, 1989. № 1943-Ук.89. 6с.
15. Шевчук В.Г., Иванюк И.А. Синтез и свойства двойных соединений гексаметилентетрамина с хлоридом лития. / Тез. докл. XII Укр. респ. конф. по неорган. химии. Т.І. Симферополь, 1989. С.63.
16. Шевчук В.Г., Иванюк И.А., Попов А.И. Термическая устойчивость сольватов хлоридов лития и кальция. / Тез. докл. X Всесоюз. совещ. по термическому анализу. Ленинград, 1989. С.90.
17. Иванюк И.А., Шевчук В.Г. Взаимодействие хлоридов щелочных металлов, кальция и гексаметилентетрамина в водных растворах и диэтиленгликоле при 25-75°C. / Тез. докл. XI II науч. конф. Полт. ИСИ. Полтава, 1990. С.204.
18. Шевчук В.Г., Петров Г.В., Иванюк И.А., Волошко А.А. Растворимость хлоридов натрия и кальция в смешанном растворителе. / Тез. докл. XI II науч. конф. Полт. ИСИ. Полтава, 1990. С.211.
19. А.С. № 1527955 (СССР). Ингибитор углекислотной коррозии черных металлов. / Шевчук В.Г., Иванюк И.А., Зезекало И.Г., Артемов В.И.

Шевчук