

УДК 622.324

### ІНГІБІТОР КОРОЗІЇ «ДИГАЗФЕН-1»

Д. Є. Тюпа

Студентка 5 курсу, ВВ-14

Науковий керівник – д.т.н., професор В. Х. Волошин

*ДВНЗ Придніпровська академія будівництва та архітектури, м. Дніпропетровськ, Україна*

Створений новий високоефективний інгібітор корозії «Дігазфен-1» на базі перероблення відходів, побічних продуктів і напівпродуктів промислових виробництв для сильномінералізованих сірководневмісних і вуглекислотних середовищ. Контактним гідроамінуванням діетиленгліколю над катализаторами Ni і його сплавами отримали унікальний реагент «ВФПМ», який має комплекс корисних властивостей. Вперше встановлена можливість застосування комплексних інгібіторів сірководневої корозії на основі поліаміноєфірів («ВФПМ») для захисту обсадних металевих труб і цементного каменя в бетоні і залізобетоні.

**Ключові слова:** інгібітор, корозія, поліаміноєфір, аміноамід.

Создан новый высокоэффективный ингибитор коррозии «Дигазфен-1» на базе переработки отходов, побочных продуктов и полупродуктов промышленных производств для сильноминерализированных сероводородосодержащих и углекислотных сред. Контактным гидроаминированием диэтиленгликоль над катализаторами Ni и его сплавами получили уникальный реагент «ВФПГ», который имеет комплекс полезных свойств. Впервые установлена возможность применения комплексных ингибиторов сероводородной коррозии на основе полиаминоэфиров («ВФПГ») для защиты обсадных металлических труб и цементного камня в бетоне и железобетоне.

**Ключевые слова:** ингибитор, коррозия, полиаминоэфир, аминамид.

A new high-performance corrosion inhibitor "Dihazfen 1" based on recycling of waste, by-products and intermediates for industrial production mineralized sulfurhydro- and carbon dioxide environments. The contact hidroaminized dyetylenhlikolyu over Ni catalysts and its alloys have unique reagent "VFPM", which has a set of useful features. For the first time is established the possibility of applying integrated corrosion inhibitors hydrogen sulphide from poliaminoefiriv ("VFPM") to protect the casing metal pipes and cement stone in concrete and reinforced concrete.

**Keywords:** inhibitor, corrosion, poliaminoyefir, aminoamid.

#### Вступ

Досвід експлуатації родовищ видобутку нафти та газового конденсату показує, що зниження рівня захищеності металевого обладнання, трубопроводів, обсадних колон, за умов високої корозійної агресії призводить до різкого зростання шкоди від корозії. Швидкість корозії діючого обладнання становить 1,0-1,5 мм/рік. Якщо одночасно з сірководнем в середовищі присутній вуглекислий газ, кисень або інші домішки, що посилюють агресивність сірководню, швидкість корозії підвищується до 6-10 мм/рік та більше. Особливо це важливо при застосуванні металевих обсадних труб на великих глибинах, де переважають висока температура та тиск. Корозія обсадних труб приводить до дорогого

ремонту або навіть виходу свердловин із ладу. Ще більше страждає обладнання старих родовищ, в нафтових пластах яких, по мірі їх виснаження, закачуються все у більших об'ємах річкові, морські або стічні води. Використання їх створює сприятливі умови для розвитку та життєдіяльності сульфатвідновлюючих бактерій. Більшість родовищ в складі природного газу і нафти містить від 1% до 26% сірководню. Тому збиток заповіданий сірководневою корозією, великий і питання боротьби з нею є актуальним. Найбільш ефективним, економічно доцільним методом захисту нафтогазопромислового обладнання від корозії є застосування інгібіторів. Універсальних інгібіторів корозії, придатних в гетерогенних системах нафтогазопромислових середовищ, не існує. Ринок збуту інгібіторів за кордоном продовжує розширюватися. Наприклад, в США щорічний ріст становить (з 573 млн. дол. в 1981 р. до 750 млн. дол. в 1986 р.). Інгібітор марки «Дігазфен-1» - однорідна рідина темно-коричневого кольору, має густину 1000-1150 кг/м<sup>3</sup>, температуру спалаху не нижче 360 °С, температуру застигання не вище -30 °С, відповідні 3-му класу токсичності.

Інгібітор марки «Дігазфен-1» складається з аміноамідів жирного ряду і піридинів, лутідинових, хінолінових, β-піколінових фракцій кам'яно вугільної смоли та їх четвертинних солей. У відходах коксохімічного виробництва міститься багато різних гетероциклічних сполук, що дозволяють створювати широку гамму нових інгібіторів корозії металів [1].

#### **Інгібітор сірководневої корозії марки «Дігазфен-1» .**

У нафтогазовій промисловості велику увагу приділяють розробці інгібіторів сірководневої корозії [7-9]. З метою підвищення ефективності захисту металів від корозії в рідких і парогазових середовищах, що містять сірководень, при збереженні фізико-механічних властивостей сталі, створений новий інгібітор сірководневої корозії для мінералізованих водно-вуглеводневих середовищ, «Дігазфен-1» [3-7]. Оптиміальний склад інгібітору, мас%: метил похідні піридину (фракція википання 130-195°C)-18-35 і суміш аміноефіров жирного ряду-65-82. Суміш аміноефіров жирного ряду отримують контактним гідроамінованим діетиленгліколю, пропускаючи суміш парів діетиленгліколю, аміаку і водню в молярному співвідношенні 1:12:6 над Ni-Ti каталізатором (70:30) при температурі 170-180 °С.

Випробування інгібуючих складів проводилися при t=30 °С і 60 °С в наступних агресивних середовищах: 1) вода мінералізована, містить 150 г/л NaCl; 2) суміш, що складається з однієї об'ємної частини бензину А-72 та однієї об'ємної частини водного хлористого натрію (150 г/л); 3) парогазова фаза над сумішшю 2. Вміст H<sub>2</sub>S у середовищах становить 1,5-2 г/л. Тривалість експериментів 6 годин. Швидкість загальної сірководневої корозії визначається гравіметричним методом сталі 20. Збереження механічних властивостей оцінювалося за кількістю перегинів до руйнування на стрічкових зразках зі сталі У9А за допомогою машини МГ-3 (число перегинів до руйнування на повітрі для цих зразків у початковому стані склало 40). Результати випробування наведені в таблиці.

Отже, з таблиці видно, що введення інгібітора «Дігазфен-1» в агресивне середовище забезпечує високий захист ( $\eta=94,8-99,9\%$ ), збільшує перенапруження водню і зменшує струм саморозчинення сталі, ускладнюючи катодний і анодний процеси (рисунок). Потенціал корозії зміщується в анодний бік. Інгібітор - змішаної дії, проте анодний процес загальмовує в дещо більшою мірою, ніж катодний.

На рисунку наведено залежності диференціальної ємності електрода із заліза-армо від концентрації і потенціалу електрода в розчині Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> насиченим H<sub>2</sub>S.

Зниження диференціальної ємності спостерігається до 2 мкф/см<sup>2</sup> в широкому інтервалі потенціалів (-0,05-1,05 В(н.в.е.)) [2].

Залізо має яскраво виражену схильність до утворення координаційних зв'язків за рахунок атома кисню, що сприяє адсорбції аміноефірів на поверхню сталі і витіснення молекул сірководню.

Ефективність інгібітора «Дігазфен-1»

№ з/п	Компоненти інгібітора	Співвідн. компонентів	Умови випробувань		Захисний ефект z, %			Число перегинів		
			t °C	Конц. інгіб. г/л	Агресивне середовище			Агресивне середовище		
					1	2	3	1	2	3
1	«И-1-А»	100	30	0,05	34,8	43,6	10,3	20	21	10
			30	1,2	85,7	86,0	29,7	33	33	10
			60	0,05	30,2	40,4	4,5	17	18	9
			60	1,2	80,5	81,4	18,0	30	32	9
2	Метил-похідні піридину	35	30	0,05	72,6	71,4	87,5	33	34	33
			30	0,5	92,7	90,5	97,3	37	38	37
			30	1,2	98,8	99,8	99,9	39	39,5	38
3	Суміш аміноєфірів ж.р.	65	60	0,05	72,3	72,4	78,2	31	30	28
			60	0,5	87,5	88,9	94,5	34	35	34
			60	1,2	96,0	96,4	97,6	37	38	37
4	Метил-похідні піридину	25	30	0,05	74,8	73,5	88,0	35	35	31
			30	0,5	94,8	92,4	99,0	38	39	36
			30	1,2	98,5	99,9	99,9	39	39	38
5	Суміш аміноєфірів ж.р.	75	60	0,05	70,5	71,3	60,3	32	33	30
			60	0,5	91,5	90,0	87,5	36	36	34
			60	1,2	95,4	96,7	93,0	39	39	37
6	Метил-похідні піридину	18	30	0,05	54,8	55,8	60,5	24	26	26
			30	0,5	73,8	74,2	79,0	31	30	32
			30	1,2	92,3	88,4	88,6	35	36	35
7	Суміш аміноєфірів ж.р.	82	60	0,05	49,8	50,3	59,3	23	20	24
			60	0,5	68,5	70,0	76,2	27	29	28
			60	1,2	88,5	77,9	86,8	33	34	33

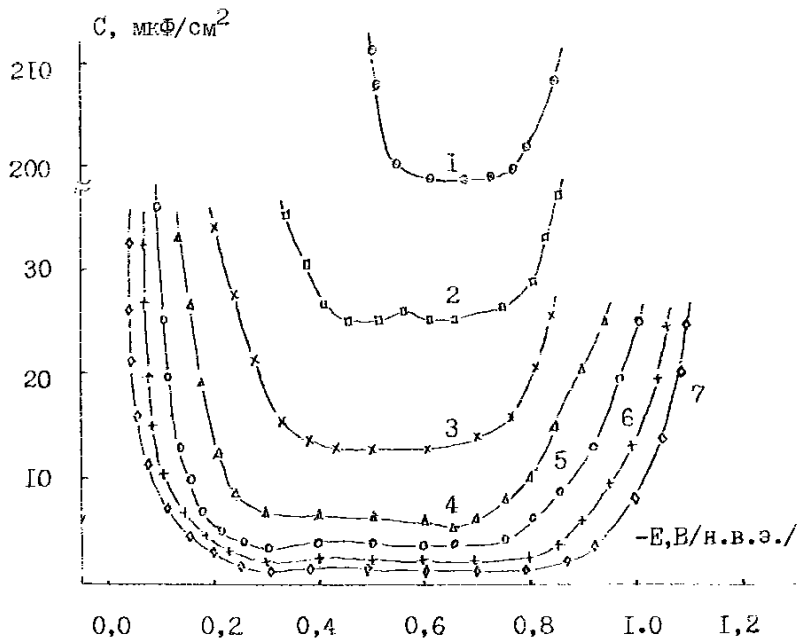


Рисунок. Залежність диференціальної ємності залізо-армко від потенціалу в розчині: 1.1 моль/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>S (pH=4,5); 2.-"- +0,008 г/л «Дігазфен-1»; 3.-"- +0,02 г/л -"-; 4.-"- +0,05 г/л -"-; 5.-"- +0,09 г/л -"-; 6.-"- +0,45 г/л -"-; 7.-"- +0,8 г/л -"-; t=25 °C.

**Висновки:**

Створена нова технологія добування отримання нових інгібіторів сірководневої корозії на основі синтезу морфоліна («ВФПМ») і різних фракцій піридинових і хінолінових основ.

Використання відходів і напівпродуктів є однією із найважливіших завдань сучасної хімічної промисловості.

Створенню новий інгібітор сірководневої корозії за для водно-вуглецевих середовищ «Дігазфен-1» (ТУ 14-6-196-97). Установлено, що інгібітор уповільнює стадію розряду іонів гідроксонію, зберігаючи механічні властивості метала від наводнювання. Він широко впроваджений в країнах СНД і дуже ефективно захищає промислове устаткування, яке знаходиться в контакт з сірководневою, вуглекислотою і високомінералізованою водовмісною нафтою на ПО «Оренбургнафта», в системах утилізації стічних вод Тарханського родовища, ПО «Нижневартовськнафта», нафтогазопромислах «Такжикнафта» і «Турменгаз», « Карачагананського ГKM», «Тенгіського ГKM», Полтавському НГДУ «Полтаванашфотагаз».

Імпедансометричним методом досліджена адсорбція піридина, хіноліна і їх похідних. Адсорбція хіноліна на поверхні метала залежить рН від розчинів, супроводжується двомірною конденсацією і сильною притягуючою взаємодією між молекулами (атракцій на стала =3,3).

Установлено, що збільшення ефективності інгібітора спостерігається при збільшенні електронної густини на піридиновому нітрогені.

1. Розенфельд Н. Д., Фролова Л. В., Брусникіна В. М., Высокоэффективные ингибиторы коррозии и наводороживания для газовой и нефтяной промышленности / Защита металлов. 1981.-т:17.№1. – С. 43-49.
2. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В. Адсорбция органических соединений на электродах Изд-во «Наука», М., 1968 - С. 332.
3. А.С. 1236774 с.23F 11/04, 11/14 Ингибитор сероводородной коррозии стали / В. Ф. Волошин, Л. А. Мазалевская, В. С. Бакуменко. - Заявл. 17.07.1984. №3806629/22-02. Зарег. 8.02.1989. - 8 с.
4. Волошин В. Ф., Мазалевская Л. А., Романенко И. В. Угольные растворы в качестве ингибиторов кислотной коррозии металлов /«Перспективы использования угля и продуктов его переработки в народном хозяйстве.» Киев. 1980-вып.1. – 60с.
5. Волошин В. Ф., Мазалевская Л. А., Романенко И. В. Расширение сырьевой базы промышленных ингибиторов на основе отходов коксохимии/ «Перспективы использования угля и продуктов его переработки в народном хозяйстве.» Киев. 1980 – С.14-16.
6. Волошин В. Ф., Романенко И. В., Баранов С. Н. Использование продуктов переработки угля для получения промышленных ингибиторов коррозии/ Пути переработки углей Украины.-Киев. 1988 – С. 10-12.
7. А.С. 1403668 с.23F 11/00. Ингибитор сероводородной коррозии стали/ В. Ф. Волошин, В. Ф. Кривошеев, В. И. Киченко Заявл. 8.10.1986 №4131798/23-02 Зарег.15.02.88 – 10 с.
8. Волошин В. Ф., Мискуджана С. П. Исследования ингибирующих свойств хинолина, карбазола, пиридина и их производных. Симпозиум по химии и технологии гетероциклических соединений горючих ископаемых. Донецк 1983. – С.149.
9. Волошин В. Ф., Авдеенко А. П. О потенциале незаряженной поверхности железа в сероводородной среде/Вопросы химии и химической технологии. 1997.-вып.46. – С.49-53.
10. Томашов Н. Д., Жук И. П., Титов В. А. Лабораторные работы по коррозии и защиты металлов «Металлургия», 1991. 280 с.
11. Новицкий В. С., Писчик Л. М. Коррозионный контроль технологического оборудования. Киев, Наукова Думка, 2001 – 171 с.