

твердістю 0,76 відн. одиниць. Утворення нерозчинної сітки відбувається внаслідок взаємодії молекул епоксидної смоли та флуорвмісного епоксидного олігомеру із затвердником поліетиленаміном, між вузлами якої знаходяться зшиті за подвійними зв'язками молекули олігоестеракрилату ТГМ-3.

1. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы / пер. с нем. – Л.: Госхимиздат, 1962. – 964 с. 2. Bryan Ellis. Chemistry and Technology of Epoxy Resins. Blackie Academic and Professional. London, 1994. – 332 p. 3. Исследования модифицирующих свойств некоторых функциональнозамещенных кремнийорганических соединений / М.Г. Велиев, А.З. Чалабиева, Н.Я. Ищенко [и др.] // – 2005. – № 10. – С.24–25. 4. Андрощук А.А. Взаимодействие полиэфиров и полиметиленаэфиров фенолов и борной кислоты с эпоксидной смолой / А.А. Андрощук, М.А. Ленский, А.М. Белоусов // Пласт. массы. – 2009. – № 10. – С. 22–25. 5. Амирова Л.М. Эпоксидные полимеры на основе глицидиловых эфиров кислот фосфора (обзор) / Л.М. Амирова // Пласт. массы. – 2005. – № 5. – С. 39–43. 6. Салахов М.С. Огнестойкие эпоксидные композиции / М.С. Салахов, В.С. Умаева, А.И. Ализанова // Пласт. массы. – 2008. – № 7. – С. 12–13. 7. Влияние фторорганических модификаторов на свойства эпоксидных композиций / В.Г. Назаров, А.П. Кондратов, А.В. Платонов [и др.] // Пласт. массы. – 2007. – № 7. – С. 34–36. 8. Study of New Fluorine-Containing Epoxy Resin for Low Dielectric Constant / J.R. Lee, F.L. Jin, S.J. Park [and others] // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 180–181. – P. 650–654. 9. Влияние фторорганических модификаторов на свойства эпоксидных композиций / В.Г. Назаров, А.П. Кондратов, А.В. Платонов [и др.] // Пласт. массы. – 2007. – № 7. – С. 34–36. 10. Хімічна модифікація епоксидних смол флуорвмісними спиртами-теломерами / М.М. Братичак, О.В. Шуст, О.Т. Астахова [та інші] // Укр. хім. журн. – 2010. – Т. 76, № 8. – С. 116–120. 11. Иванов В.С. Руководство к практическим работам по химии полимеров / В.С. Иванов. – Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1982. – 176 с. 12. ГОСТ 5233-50. Методы испытания лаков и красок. Определение твердости пленки (покрытия) по маятниковому прибору. – Взамен ОСТ 10086-40 М.И.; Введ. 01.07.50. – М.: Изд-во стандартов, 1951. – 112 с. 13. Торопцева А.М. Лабораторный практикум по химии высокомолекулярных соединений / А.М. Торопцева, К.В. Белгородская, В.М. Бондаренко. – М.: Химия, 1972. – 416 с. 14. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы / Э. Кинлок. – М.: Мир, 1991. – 475 с.

УДК 665.63.048, 620.197.3

В.В. Романчук, П.І. Топільницький
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки нафти і газу

ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ У РІЗНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСАХ

© Романчук В.В., Топільницький П.І., 2011

Наведено результати дослідження антикорозійних властивостей азотовмісних речовин як інгібіторів корозії у різних технологічних агресивних двофазних середовищах нафтопродукт-водна фаза.

Ключові слова: корозія, антикорозійні властивості, інгібітори корозії.

The article deals with the investigation results concerning anticorrosive properties of nitrogen-containing compounds as corrosion inhibitors in the hydrocarbon-water two-phase systems.

Key words: corrosion, corrosion properties, corrosion inhibitors.

Постановка проблеми. Як відомо [1–3], наявність у нафті, яка надходить на переробку, хлоридів (як органічних, так і неорганічних), та сполук сірки призводить внаслідок їх гідролізу та

термодеструкції під час первинної перегонки нафти до корозії обладнання, переважно конденсаторів та холодильників. Існує багато методів боротьби з корозією, з яких найефективнішим, найпростішим та найгнучкішим є застосування інгібіторів корозії. Велика кількість інгібіторів, включених у різні системи класифікації інгібіторів корозії (ІК), представлена лабораторними зразками, які не мають вітчизняної сировинної бази і тим більше виробничих потужностей. Окрім того, вони досліджені та рекомендовані як інгібітори вибіркового, доволі вузького спектра дії.

Розробка нових інгібіторів корозії на основі дешевої та доступної сировини дає змогу розширити номенклатуру інгібіторів, які застосовуються, та забезпечити надійний захист обладнання від корозії в умовах експлуатації нафтопромислового обладнання.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Азотвмісні інгібітори корозії давно та успішно застосовуються у нафтопромисловості. Найбільше розповсюдження отримали: первинні, вторинні, третинні аміни, заміщені сполуки піридину, хіноліну, імідазоліну. Імідазоліни та їхні похідні завдяки своїй високій термостабільності, мийній, емульгуючій здатності, низькій токсичності, біорозчинності, бактерицидній та фунгіцидній активності, добрим екстрагуючим властивостям широко застосовуються у нафтопереробці [4, 5]. Але дефіцит якісних та недорогих інгібіторів, розроблених на вітчизняній сировинній базі, для широкого застосування в нафтопереробній промисловості зберігається.

Сьогодні для одержання інгібіторів часто використовують продукти та відходи різних виробництв [6]. У зв'язку з цим перспективним є застосування продуктів нафтохімії, включаючи продукти та відходи нафтохімічних виробництв для створення нових високоефективних та порівняно недорогих інгібіторів корозії [7]

Мета роботи – дослідити антикорозійні властивості нових азотвмісних речовин як інгібіторів корозії, які являють інтерес у модельованих технологічних системах нафтопродукт-водна фаза.

Об'єкти досліджень. Для дослідження захисних властивостей обрали такі речовини:

карбозолін СД [8], карбозолін ОТ-2 [9] (використовуються у складі крохмального замаслювача під час виробництва склонитки), катіонний жир Р-1 [10] (використовується як жируюча допоміжна речовина в процесі обробки шкіри та хутра).

Усі речовини використовувались у вигляді 5 %-х розчинів активної основи в ароматичному розчиннику. Характеристику властивостей речовин наведено в табл. 1.

В [11] описано дослідження розчинної здатності цих речовин у полярних, неполярних розчинниках для визначення їхньої технологічної придатності. Виявлено, що ОТ-2 утворював у сольвенті прозорі розчини вже за кімнатної температури, за подальшого нагрівання до температури 50 °С розчин залишався прозорим, а під час охолодження до температури -15 °С не застигав. Катіонний жир не відразу розчинився у сольвенті, а тільки за нагрівання до температури 50 °С, за температури -15 °С розчин не змінив свого агрегатного стану. Найгірша розчинна здатність у сольвенті в карбозоліну СД. За кімнатної температури він не розчинився; під час підвищення температури до 50 °С карбозолін розчинився, але розчин був мутним; під час охолодження до -15 °С застигав.

Ми дослідили вплив інгібітора на швидкість корозії у модельованих системах нафтопродукт-водна фаза.

Водна фаза – розчин солей за ГОСТ 9.506 [12].

Як нафтопродукти використано реактивне паливо ТС-1 [13], бензин термічного крекінгу (АТ «Нафтопереробний комплекс «Галичина»», СтП), бензин коксування (АТ «Нафтохімік Прикарпаття», СтП), бензин каталітичного крекінгу, прямогонний бензин з азербайджанської нафти та із суміші західносибірських нафт (АТ «Укртатнафта», СтП). Характеристику нафтопродуктів, які використовувались, наведено в [1].

Фізико-хімічна характеристика речовин

Показники/речовина	Досліджувані речовини		
	ОТ-2	СД	Р-1
Зовнішній вигляд	Прозора масляниста рідина з аміачним запахом від жовтого до темно-жовтого кольору	Паста від білого до жовтого кольору	В'язка рідина темно-коричневого кольору зі специфічним запахом
Хімічне походження	Похідні алкілімідазолінів на основі олеїнової кислоти	Похідні алкілімідазолінів на основі стеаринової кислоти	N,N-дизаміщені амід, естери кислот ріпакової олії, гліцерин
Масова частка активної речовини	80–90	50–60	80–90
Масова частка азоту в активній речовині (% мас.) (розраховано)	9,6	12	6
Розчинність активної речовини у сольвенті (50 %) за температури + 20 °С + 50 °С - 15 °С	Розчинний Прозорий розчин Прозорий розчин	Не розчинний Мутний розчин Густий розчин	Розчинний Прозорий розчин Прозора рідина
Зовнішній вигляд 5 %-го розчину у сольвенті	Прозора рідина жовтуватого кольору	Мутна рідина світло-жовтого кольору	Прозора рідина світло-коричневого кольору

Методика досліджень та одержані результати. Ми дослідили вплив інгібіторів на швидкість корозії в різних модельованих системах Дослідження проводили гравіметричним методом в агресивному середовищі за методикою, описаною в [14], за температури 50 °С. Контрольні зразки – металеві пластинки зі сталі Ст20 загальною площею (≈ 30) см².

Співвідношення нафтопродукт : водна фаза становило 1:2.

Інгібітор вводили у вигляді 5 %-го розчину у сольвенті в кількості 2,64 мл на 300 мл середовища, що становило 200 г/т чистої речовини.

Результати проведених досліджень наведено в табл. 2 та показано на рисунку.

Таблиця 2

Захисний ефект інгібіторів в різних технологічних середовищах

Інгібітори	Втрата маси пластинки, г	Швидкість корозії, г/м ² год	Захисний ефект, %
1	2	3	4
водна фаза + бензин термічного крекінгу			
без інгібітора	0,0064	1,147	0
СД-3	0,0017	0,3047	73,44
ОТ-2	0,0009	0,1613	85,94
Р-1	0,001	0,1792	84,38
водна фаза + бензин каталітичного крекінгу			
без інгібітора	0,0056	1,0036	0
СД-3	0,0015	0,2688	73,21

1	2	3	4
ОТ-2	0,0008	0,1434	85,71
P-1	0,0007	0,1254	87,50
водна фаза + бензин коксування			
без інгібітора	0,0067	1,2007	0
СД-3	0,002	0,3584	70,15
ОТ-2	0,001	0,1792	85,07
P-1	0,001	0,1792	85,07
водна фаза + прямогонний бензин з азербайджанської нафти			
без інгібітора	0,004	0,7168	0
СД-3	0,0009	0,1613	77,50
ОТ-2	0,0003	0,0538	92,50
P-1	0,0004	0,0717	90,00
водна фаза + прямогонний бензин з західносибірської нафти			
без інгібітора	0,0039	0,6989	0
СД-3	0,0013	0,2330	66,67
ОТ-2	0,0004	0,0717	89,74
P-1	0,0005	0,0896	87,18
водна фаза + реактивне паливо			
без інгібітора	0,0037	0,6631	0
СД-3	0,0008	0,1434	78,38
ОТ-2	0,0003	0,0538	91,89
P-1	0,0004	0,0717	89,19

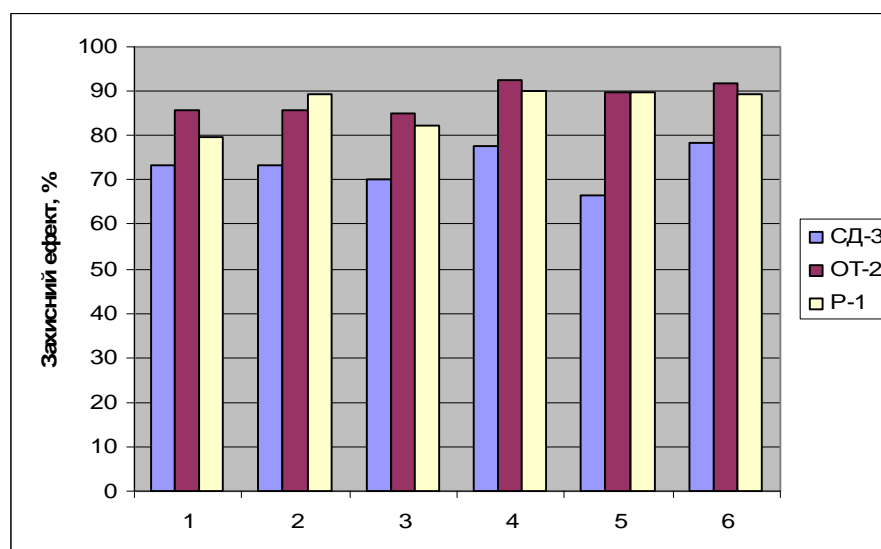


Рис. 1. Захисний ефект інгібіторів корозії у різних технологічних середовищах:

- 1 – розчин солей + бензин термічного крекінгу;
- 2 – розчин солей + бензин каталітичного крекінгу;
- 3 – розчин солей + бензин коксування;
- 4 – розчин солей + прямогонний бензин з азербайджанської нафти;
- 5 – розчин солей + прямогонний бензин з західносибірських нафт;
- 6 – розчин солей + реактивне паливо

Під час дослідження захисної дії інгібіторів корозії у цих технологічних середовищах виявлено, що ОТ-2 проявляє найвищий захисний ефект, причому найкраще ця речовина захищала у середовищі водна фаза : реактивне паливо та прямогонних бензинах, ніж в середовищах, де присутні крекінг-бензини та бензин коксування. У середовищі з бензином каталітичного крекінгу захисний ефект Р-1 виявився дещо більшим, ніж ОТ-2. Значно вищий ступінь захисту Р-1 та ОТ-2 в середовищі реактивного палива та прямогонних бензинів можна пояснити присутністю азоту у кількості 6 та 9,6 % відповідно у складі активної речовини, вміст якої – 80–90 %. Незважаючи на більший вміст азоту (12 %) в карбозоліні СД-3, він проявив гірші захисні властивості в усіх технологічних середовищах, ніж два попередні. Це можна пояснити гіршою розчинною здатністю цієї речовини в розчинниках, а отже, і гіршим проникненням до поверхні металу. До серйозних недоліків цього продукту необхідно зарахувати погані низькотемпературні характеристики розчину.

Нафтопродукти, особливо такі, що містять сірчисті сполуки та ненасичені вуглеводні, є в корозійному відношенні доволі агресивними. Тому досліджувані речовини проявили в технологічному середовищі водної фази та крекінг-бензинів та бензину коксування менші захисні ефекти. Прямогонні бензини з азербайджанської та західносибірської нафти є менш корозійно агресивними середовищами. Вони містять мало сірки та не містять ненасичених вуглеводнів.

Паливо для реактивних двигунів ТС-1 також менше впливає на корозію сталі. Вміст ненасичених вуглеводнів у реактивному паливі незначний. Вміст сіркових сполук майже не відрізняється від вмісту сіркових сполук у крекінг-бензинах, але їхня молекулярна маса вища, а значить, корозійна дія менша. Тому в останніх трьох технологічних середовищах захисний ефект речовин був більший, оскільки корозійна дія самих корозійних середовищ менша.

Висновки. Проведеними дослідженнями встановлено, що на захисну дію інгібітора впливає технологічне середовище, в якому використовується цей інгібітор, а також склад самого інгібітора. Для кращого захисту необхідний не тільки високий вміст функціональної групи (у цих речовинах азоту), але й розчинність самої активної речовини у розчині.

Очевидно, що інгібітори корозії проявляють свою найвищу інгібуючу здатність винятково в певних умовах. Під час захисту обладнання, де присутні бензини вторинних процесів, для досягнення 90 %-го захисту від корозії витрата інгібітора повинна бути збільшена. Доцільність використання інгібітора корозії та його питома витрата може бути визначена тільки після дослідно-промислових випробувань і проведення техніко-економічних зіставлень витрати інгібітора з його вартістю.

1. Романчук В.В., Топільницький П.І. Захисні властивості азотовмісного інгібітора в різних технологічних середовищах // Вісник НУ «ЛП». – 2010. – С. 103–108. 2. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Нефтеперерабатывающая промышленность: справочное руководство / под ред. А.М. Сухотина и Ю.И. Арчакова. – Л.: Химия, 1990. – 399 с. 3. Брегман Дж. Ингибиторы коррозии / пер. с англ. – Л.: Химия, 1966. – 270 с. 4. Загидуллин Р.Н., Кургаева С.Н., Тдрисова В.А. // Баш. хим. ж. – 2006. – Т.13, №3. – С. 73. 5. Рахманкулов Д.Л., Бугай Д.Е., Габитов А.И. и др.. Ингибиторы коррозии. – Т. 1: Теория и практика противокоррозионной защиты нефтепромышленного оборудования и трубопроводов. – М.: Химия, 2007. – 300 с. 6. Муравьева С.А., Мельников В.Г. Ингибитор сероводородной коррозии для защиты внутренних поверхностей трубопроводов и оборудования // Мир нефтепродуктов. – 2003. – №4. – С.2–6. 7. Габитов А.И., Бугай Д.Е., Рольник Л.З., Кузнецов Л.К. Разработка высокоэффективных ингибиторов коррозии комплексного действия как одно из приоритетных направлений мирового научно-технического прогресса // Баш. хим. ж. – 2009. – Т.16, №2. – С.190–192. 8. ТУ У 6-00205601.077-2000. Карбозолін СД. Технічні умови. 9. ТУ У 6-14-19-591-84. Карбозолін ОТ-2. Технічні умови. 10. ТУ У 24.6-00205601.093-2001. Жир катіонний Р-1. Технічні умови. 11. Petro Topilnytsky, Victoria Romanchuk. Investigation of reagents with different chemical compositions for protection of oil primary refining equipment // Chemistry & Chemical Technology. – 2010. – Vol. 4, No 3. – P. 231–236. ГОСТ 9.506-87. 11. Ингибиторы коррозии в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности. 12. ГОСТ 1022-86 Топливо для реактивных двигателей. Технические условия. 14. ТУ У 23.2-22340203-036:2006 «Інгібітор корозії Деол-4241. Технічні умови».