

3. **Баловнев В. И.** Моделирование процессов взаимодействия со средой рабочих органов дорожно-строительных машин : учеб. Пособ. для студ. вузов. 2-е изд., перераб. – М. : Машиностроение, 1994. – 432 с.

4. **Голубченко О. І.** Багатофакторні експериментальні дослідження процесу копання ґрунту різально-метальним робочим органом / О. І. Голубченко, М. Е. Хожило // Сб. науч. тр.: Строительство. Материаловедение. Машиностроение. Серия: Подъемно – транспортные, строительные и дорожные машины и оборудование. Вып. 63. – Д. : ПДАБА, 2011. – С. 93 – 99.

5. **Хожило М. Е.** Експериментальне дослідження процесу взаємодії різально-метального робочого органа з ґрунтом / М. Е. Хожило // Сб. науч. тр.: Строительство. Материаловедение. Машиностроение. Серия: Подъемно – транспортные, строительные и дорожные машины и оборудование. Вып. 63. – Д. : ПДАБА, 2011. – С. 84 – 93.

УДК 620.197.3

ИНГИБИРОВАНИЕ СЕРОВОДОРОДНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

В. Ф. Волошин, проф., д. т. н., В. С. Скопенко, доц., к. х. н., В. В. Волошина, н. с.

Ключевые слова: ингибитор, скважина, амино- и имидозолины, импедансометрия

Проблема. Защита от коррозии металлических сооружений, трубопроводов, обсадных колонн представляет важную проблему для экономики любой страны, поскольку ущерб, наносимый ею, огромен. Исследования позволили установить размеры вызываемых коррозией потерь материальных ресурсов и денежных средств. Затраты, связанные с коррозией в Австралии, Великобритании и США составляют, соответственно 2,7; 3,5; 4,2 % валового национального продукта [1]. Ежегодные потери металла от коррозии в Японии оцениваются суммой $2 \cdot 10^6 - 4 \cdot 10^6$ млн иен (10 – 12 млрд долл.) [2]. В ФРГ ежегодные затраты, связанные с коррозией, достигают 60 млрд немецких марок [3].

Нефтяная и газовая отрасли промышленности относятся к числу наиболее металлоемких. Условия работы нефтегазоперерабатывающего оборудования – агрессивные среды ($3 - 5\% \text{ NaCl} + 0.5 \text{ CH}_3 \text{C}(=\text{O})\text{OH} + \text{H}_2\text{S}_{\text{нас.}}$), высокие пластовые давления (ГО МпА) и температура ($20 - 80^\circ\text{C}$), сульфатредуцирующие бактерии (СРБ). В связи с этим следует предусматривать необходимый комплекс противокоррозионных мероприятий, обеспечивающих надежность и долговечность бурового оборудования, обсадных и насосно-компрессорных труб, промышленных и магистральных трубопроводов, резервуаров и емкостей.

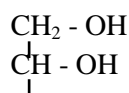
В комплексе противокоррозионных мероприятий особое место отводится использованию ингибиторов коррозии. Широкое применение ингибиторной защиты объясняется высокой эффективностью данного метода.

Нами разработан ряд эффективных ингибиторов коррозии [4 – 12], которые успешно используются в Украине и странах СНГ для защиты от коррозии нефтяных и газовых скважин, промышленных трубопроводов и оборудования, систем обратного водоснабжения нефтеперерабатывающих заводов. Однако спрос на ингибиторы в Украине и странах СНГ удовлетворен всего лишь на 13 %.

Цель статьи. С целью расширения ассортимента ингибиторов и сырьевой базы их получения разработаны новые реагенты – смеси аминокимидазолинов и амидоаминов конденсацией смесей алифатически насыщенных, ненасыщенных жирных кислот (СВЖК) и полиэтиленполиаминов (ПЭПА).

Алифатические ненасыщенные и насыщенные карбоновые кислоты находятся в природе в виде сложных эфиров – жиров. Жиры – это сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот («ВЖК»). В образовании сложных эфиров принимают участие, как правило, различные «ВЖК», а из спиртов – только один глицерин. Поэтому эти эфиры называются глицеридами. В жире только 10 % от общей массы приходится на глицерин. Остальные составляют входящие в его состав «ВЖК» в виде триглицеридов.

При кипячении жиров с водными растворами щелочей они гидролизуются до глицерина



и солей соответствующих кислот, которые называются мылами ($\text{R}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$). При дальнейшей обработке кислотой получают смеси высших жирных кислот ($\text{R}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$) СВЖК.

Жиры делят на:

1) животного происхождения (свиной, коровий, бараний) в большинстве твердой консистенции, которые содержат в своем составе остатки насыщенных кислот (пальмитиновую $\text{C}_{15}\text{H}_{31}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$ и стеариновую $\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$) в количестве 48 – 60 %.

Рыбий жир представляет собой смесь глицеридов, главным образом, олеиновой кислоты ($\text{C}_{17}\text{H}_{33} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$) более 70 %, затем пальмитиновой ($\text{C}_{16}\text{H}_{31} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$) около 25 %, полиненасыщенных жирных кислот группы омега-6 (линолевой ($\text{C}_{17}\text{H}_{31} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$) порядка 2 %, арахидоновой ($\text{C}_{19}\text{H}_{31} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$) – 2 - 3 %) и омега-3(эйкозапентаеновой ($\text{C}_{19}\text{H}_{29} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$) – 6 – 10 %, докозагексаеновой ($\text{C}_{21}\text{H}_{31} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$) – 10 – 15 %, докозапентаеновой ($\text{C}_{19}\text{H}_{29} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$) – 2 – 5 %, малых количеств стеариновой ($\text{C}_{18}\text{H}_{35} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$) порядка 1 – 2 % и совсем незначительных количеств в уксусной ($\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$), масляной ($\text{C}_3\text{H}_7 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$), валериановой ($\text{C}_4\text{H}_9 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$), каприновой ($\text{C}_9\text{H}_{19} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$) и некоторых других – 1 – 2 %; кроме того, в рыбном жире заключается от 0,3 до 0,6 % холестерина (одноатомного спирта) холестерина (одноатомного спирта $\text{C}_{17}\text{H}_{45}\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), равно как и ничтожное количество особого, характерного, краснеющего от сульфатной кислоты пигмента липохрома; далее найдены ничтожные количества йода (J) (0,002 – 0,004 %), брома (Br), фосфора (P) до 0,02 % и серы (S) в виде органических соединений и, наконец, незначительное количество азотистых производных, как то: аммиак (NH_3), триметил амин ($\text{N}(\text{CH}_3)_3$), бутиламин ($-\text{N} - \text{C}_4\text{H}_9$) и др.

2) растительного происхождения:

а) Подсолнечное масло состоит из ненасыщенных олеинов: ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{C}=\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$), линоленовая (цис-цис-цис-9,12,15-октодикатриеновая ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$), линолевая ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$) кислоты в количестве 90 – 92 % и насыщенных: пальмитиновой ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$), стеариновая ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$) в количестве 8 – 10 %.

б) Оливковое масло состоит из ненасыщенных: олеиновой ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$) ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$), линолевой ($\text{C}_{17}\text{H}_{31}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$), линоленовой ($\text{C}_{17}\text{H}_{29}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$), абиетиновой ($\text{C}_{19}\text{H}_{29}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$) в количестве 86 – 92 % и насыщенных: пальмитиновой ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$), стеариновой ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$) кислот в количестве 8 – 14 %.

в) Льняное масло, состоит из ненасыщенных: олеиновой ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$), линолевой ($\text{C}_{17}\text{H}_{31}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$), линоленовой ($\text{C}_{17}\text{H}_{29}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$), арахидоновой ($\text{C}_{19}\text{H}_{31} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$) кислот в количестве 90 – 92 % и насыщенных: пальмитиновой ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$), стеариновой ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$), миристиновой ($\text{C}_{13}\text{H}_{27}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$) кислот в количестве 8 – 10 %.

г) Кокосовое масло (*Cocos nucifera*) получают методом холодного прессования из высушенной мякоти кокосового ореха. Оно состоит из не менее 50 % лауриновой кислоты ($C_{13}H_{27}-C(=O)OH$), миристиновой ($C_{13}H_{27}-C(=O)OH$), каприновой ($C_9H_{19}-C(=O)OH$), каприловой ($C_7H_{15}-C(=O)OH$), стеариновой ($C_{17}H_{35}-C(=O)OH$) кислот и олеиновой ($C_{17}H_{33}-C(=O)OH$), линоленовая ($C_{17}H_{29}-C(=O)OH$), арахидоновой ($C_{19}H_{31}-C(=O)OH$), в количестве 26 – 30 %.

д) Соевое масло (*Soylean oil*) – жидкое растительное масло, получаемое из семян сои (*Glycine max*). Среднее содержание жирных кислот в соевом масле (%): 51 – 57 линолевой ($C_{17}H_{31}-C(=O)OH$), 23 – 29 олеиновой ($C_{17}H_{33}-C(=O)OH$), 4,5 – 7,3 стеариновой ($C_{17}H_{35}-C(=O)OH$), 3 – 6 линоленовой ($C_{17}H_{29}-C(=O)OH$), 2,5 – 6 пальмитиновой ($C_{15}H_{31}-C(=O)OH$), 0,9 – 2,5 арахидоновой ($C_{19}H_{31}-C(=O)OH$) кислот; до 0,1 гексадеценовой кислоты; и 0,1 – 0,4 миристиновой ($C_{13}H_{27}-C(=O)OH$) кислоты [14].

е) Пальмовое масло содержит равный процент насыщенных и ненасыщенных жирных кислот. В состав насыщенной части пальмового масла входит 44 % пальмитиновой кислоты ($C_{15}H_{31}-C(=O)OH$) и 5 % стеариновой кислоты ($C_{17}H_{35}-C(=O)OH$). Мононенасыщенную часть пальмового масла составляет олеиновая кислота ($C_{17}H_{33}-C(=O)OH$), содержащаяся в количестве 40 %. 10 % пальмового масла составляет полиненасыщенная жирная кислота – линолевая ($C_{17}H_{29}-C(=O)OH$), которая также является незаменимой жирной кислотой. Поскольку пальмовое масло приблизительно содержит равные количества ненасыщенных и насыщенных кислот, его можно считать сбалансированным жиром. В настоящее время пальмитиновую кислоту считают менее гиперхолестеринной по сравнению с другими насыщенными жирными кислотами в пределах лауриновой ($C_{11}H_{23}-C(=O)OH$) – миристиновой ($C_{13}H_{27}-C(=O)OH$) кислот.

ж) Таловое масло. Оно содержит 47 – 51 % смеси ненасыщенных: олеиновой ($C_{17}H_{33}-C(=O)OH$) линолевой ($C_{17}H_{31}-C(=O)OH$), линоленовой ($C_{17}H_{29}-C(=O)OH$), арахидоновой ($C_{19}H_{31}-C(=O)OH$), абиетиновой ($C_{19}H_{29}-C(=O)OH$) кислот и 8 – 12 % насыщенных: пальмитиновой ($C_{15}H_{31}-C(=O)OH$), стеариновой ($C_{17}H_{35}-C(=O)OH$).

В результате взаимодействия СВЖК и ПЭПА получают смеси аминоксидов (20 – 30 %), имидоксидов (15 – 20 %) и амидоаминов (15 – 20 %) (СИМА – п – R – х), где х = р, П, О, Л, К, С, П, Т. Соответственно, взяты жиры для получения смеси высших жирных кислот: Р – рыбий жир, П – подсолнечное масло, О – оливковое, Л – льняное, К – кокосовое, С – соевое, П – пальминовое, Т – таловое масло.

При неизменной гидрофильной части ($n = 2$) СИМА – п – R – х отличаются длинным строением цепочки радикала и природой получения исходной части смеси высших жирных кислот (СВЖК).

Все СИМА – п – R – х не растворяются в воде, поэтому для их перевода в водорастворимое состояние использовались полиэтиленгликолевые эфиры алкилфенолов («оп - 7» и «оп - 10»).

Выводы. Ингибиторы СИМА – п – R – х эффективно защищают от электрохимической коррозии оборудование, контактирующие со средой ($5\% NaCl + 0,5CH_3-C(=O)OH + H_2S_{насыщ.}$) характерной для нефтегазовой промышленности. Степень защиты стали при $t = 20 - 80\text{ }^{\circ}C$ составляет 91 – 96 %, может применяться для защиты конденсационно холодильного оборудования, установок первичной переработки нефти, перерабатывающих сернистые и высокосернистые нефти. Ингибиторы СИМА – п – R – х обеспечивают защитный эффект ($\tau = 96 - 98\%$), не уступают по технологичности широко применяемым торговым маркам зарубежных образцов, таких как Nalko и Norust эффективность которых составляет $\tau = 92 - 94\%$.

Импедансометрическим методом установлено, что когда молекулы ингибитора содержат олеил ($C_{17}H_{33}$), линолил ($C_{17}H_{31}$), линолеил ($C_{17}H_{29}$), арахидоил ($C_{17}H_{31}$), абиетил ($C_{17}H_{29}$) - радикалы, между ними и поверхностью металла образуются изолированные пространства, в которых остается коррозионная среда. Хотя коррозия в этих пространствах протекает интенсивно, реакция быстро прекращается, когда коррозионный окажется связанным. Возможность доступа коррозионной среды к поверхности металла при этом исключается.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. **Ritchie I. M.** The cancer of corrosion its causes, diagnosis and cost. «Corros Australas», 1981. – V. 6. – № 1.
2. Steel today and tomorrow, 1981. – V. 6. – № 3.
3. **Korn Monika.** Korrosionstrage Stahle im stahlban der Deutschen Reichsbahn. «Signal und schiene», 1982. – V. 26. – № 1. – P. 36
4. **Волошин В. Ф., Скопенко В. С., Волошина В. В., Дуброва К. В.** Ингибитор «Д – 3» на основе отходов химпроизводства. – Сб. науч. труд. – Вып. 40. – Д. : ПГАСА, 2008. – С. 86 – 90.
5. **Перейма А. А., Петраков Ю. И., Волошин В. Ф.** Исследование влияния технологических добавок на защитные свойства ингибиторов тампонажных растворов / Повышение скоростей и качества строительства газовых скважин. – М. : 1986. – С. 127 – 131.
6. **Волошин В. Ф., Скопенко В. С., Волошина В. В., Крушинская А. С.** Безотходные технологии материаловедения и машиностроения. – Сб. науч. труд. – Вып. 46. – Д. : ПГАСА, 2008. – С. 52 – 55.
7. **Волошин В. Ф., Скопенко В. С., Волошина В. В., Штефанко О. А.** Экологически чистые технологии получения ингибиторов с кубовых пиридиновых оснований и моноэтанолевой очистки. – Сб. науч. труд. – Вып. 49. – Д. : ПГАСА, 2009. – С. 97 – 100.
8. **Волошин В. Ф., Скопенко В. С., Волошина В. В.** Охрана окружающей среды и ингибированные тампонажные растворы электролитов. – Сб. науч. труд. – Вып. 52. – Д. : ПГАСА, 2010. – С. 215 – 220.
9. **Волошин В. Ф., Скопенко В. С., Волошина В. В.** Создание безотходных технологий получения новых ингибиторов и антикоррозийных материалов. – Сб. науч. труд. – Вып. 52. – Д. : ПГАСА, 2010. – С. 197 – 199.
10. Способ химической обработки тампонажных растворов. А. с. СССР 1496356. Е 21В 33/138 В. Ф. Волошин, Л. А. Мазалевская, В. С. Бакуменкор, В. С. Скопенко. – Заявл. 11.05.87 № 4268787/23 – 03. Оpubл. 22.03.89. – С. 10
11. Способ получения ингибиторов коррозии стали в сероводородсодержащих средах. А. с. 1839433 СССР с 07 с 221/02. С. 07 В. 43/04. С. 23 G 11/14, В 01, В 21/06. В. Ф. Волошин, В. Ф. Кривошеев, В. В. Нардеков, А. И. Порхоменко. – Заявл. 19.03.87 № 4251159 / 23 – 03. – Оpubл. 30.12.93. – С. 10
12. **Волошин В. Ф., Скопенко В. С., Волошина В. В.** Охрана окружающей среды и защита от коррозии в растворах электролитов. – Сб. науч. труд. – Вып. 52. – Д. : ПГАСА, 2010. – С. 50 – 54.
13. **Губський Ю. І.** Біоорганічна хімія. – Вінниця, 2005 – 462 с.
14. **Зобкова З. С., Кутилина С. К.** Растительные жиры в молочных продуктах / Молочная промышленность, 1999. – № 1. – С. 13 – 20.