

УДК.620.197.3

**СТВОРЕННЯ БЕЗВІДХІДНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ІНГІБУЮЧИХ КОМПОЗИЦІЙ ДЛЯ ЗАХИСТУ ЧОРНИХ МЕТАЛІВ В СІРКОВО-ДНЕВО – ВУГЛЕКИСЛОТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ**

**В. Ф. Волошин, д. т. н. проф., В. С. Скопенко,  
В. В. Волошина, студ. Є. О. Панін**

*ДВНЗ « Придніпровська державна академія будівництва та архітектури »*

Проблема.

Боротьби с корозією під дією сірководню і діоксиду вуглецю займає головне місце в газовій і нефтяній промисловості. Нові родовища газу та нафти містять велику кількість сірководню і діоксиду вуглецю, ускладнюють проблему захисту від корозії, які обумовлюються як  $H_2S$  і  $CO_2$ , так і іншими агресивними домішками. Захищати потрібно не тільки свердловини, але і компресори , трубопроводи, апарати очистки. [1-5]

Актуальність теми.

Один з ефективних методів боротьби з  $CO_2$  і  $H_2S$  корозією є застосування інгібіторів. В ряді випадків цьому методу протикорозійного захисту немає альтернативи. Він дозволяє підвищити термін експлуатації устаткування , відкриває можливості використання більш дешевих і доступних конструкційних матеріалів, скорочує ймовірність аварій. Асортимент реагентів для інгібування  $CO_2$  і  $H_2S$  корозії невеликий, а ті які використовують часто екологічно небезпечні і не завжди здатні забезпечити ефективний захист від локальних форм руйнування в  $H_2S$  і  $CO_2$  середовищах.

Один з головних факторів , який стримує випуск вітчизняних органічних інгібіторів  $CO_2$  і  $H_2S$  корозій – дефіцитність сировини. Поряд з цим джерелом сировини можуть бути напівпродукти і відходи існуючих хімічних виробництв. У зв'язку з цим актуальним є розроблення способів отримання інгібуючих композицій на основі напівпродуктів і відходів хімічних виробництв.

Мета роботи.

Встановлення закономірностей корозії чорних металів, поглиблення уявлень про механізм дії інгібіторів в  $H_2S$  і  $CO_2$  середовищах, розроблення ефективних органічних інгібіторів  $CO_2$  і  $H_2S$  корозій комплексної дії, безвідходної технології їх промислового добування і застосування. Важливим сировинним джерелом для добування інгібіторів є побічні продукти виробництва волокна типу "Найлон 66". Для виробництва волокна типу "Найлонна 66" необхідні:

а) адипінова кислота; б) гексаметилендіамін.

Нами створена безвідходна технологія отримання гексаметилендіаміна:

а) Перетворення циклогексана в адипінову кислоту відбувається в два ступеня: внаслідок окиснення киснем повітря циклогексану отримують суміш циклогексанола і циклогексанона (у співвідношенні 1:1), потім цю суміш окиснюють нітратною кислотою для добування адипінової кислоти. При цьому утворюється побічний продукт – плав дикарбонівих "КЗВА" і "ПДК" кислот і кубовий залишок виробництва адіпонітрила.

“ПДК” і “КЗВА” компоненти для отримання спеціальних інгібованих гапмонажних розчинів електролітів (ІПРЕ). “ПДК” і “КЗВА” були нами систематично досліджені і використовуються при цементуванні обсадних колон для захисту від вуглекислотносірководневої і бактеріцидної корозії в Туркменістані, Таджикистані, Росії та Україні.[6-10]

б) 1. Гексаметилендіамін (“ГМД”) - це другий основний компонент для виробництва поліамідного волокна ”Найлон 66 ”. Цю сполуку отримують реакцією взаємодії адипінової кислоти з амоніаком на каталізаторі (Kat - 1).

Нами систематично досліджено цей процес і побічний продукт “КЗВА”(Кубовий залишок виробництва адіпонітрила). При гідридуванні адіпонітрила на каталізаторі (Kat - 2) утворюються: основний продукт гексаметилендіамін(“ГМД”) і побічний “ЛФГМД”( легка фракція “ГМД”) і “ВФГМД”(високипляча фракція “ГМД”), які можна використовувати як окремі індивідуальні інгібітори, так і їх суміш “КЗГМД”(“ЛФГМД”+ “ВФГМД”).

2. “ГМД” також можна отримувати із бутадієна. Перетворення бутадієна в адіпонітрил “АДП” проводять в три стадії, які послідовно проходять одна за іншою : 1) хлорування бутадієна з утворенням діхлорбутана; 2) нітрилірування діхлорбутану в присутності синільної кислоти; 3) гідридування 1,4 - диціанбутана – 2 в адіпонітрил ( побічний продукт “КЗВА”) і гідридування (Kat - 2) адіпонітрила і отримання “ГМД” і побічних “ЛФГМД” і

“ВФГМД” і її суміші “КЗГМД”. Інгібуюча ефективність амінопропіонітрила (“АПН”) і кубових залишків виробництва “КЗВА” досліджували гравіметричним методом в модельних сірководеньмісних середовищах ( 5% NaCl + 0,5 моль/л  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + нас. $\text{H}_2\text{S}$  +  $\text{CO}_2$  нас.), а адсорбцію імпедансометричним методом. ”АПН”- добавка катіонного типу і в модельному середовищі адсорбується поблизу  $E_{\text{q}=0, \text{Fe}}$ , знижуючи ємність подвійного електричного шару до  $13^{\text{мкФ}}/\text{см}^2$ , а при концентрації добавки  $1^{\text{г}}/\text{л}$  різко знижується ємність подвійного шару до  $5^{\text{мкФ}}/\text{см}^2$ , а “КЗВА” до  $2^{\text{мкФ}}/\text{см}^2$ , в широкій області потенціалів -0,15-0,9В, спостерігається велике гальмування анодного і катодного процесів. Поляризаційні криві катодного процесу мають S- подібну форму.

Молекули амінопропіонітрила і адіпонітрила мають два реакційні центри, які здатні міцно адсорбуватися на поверхні метала- нітрильна і амінна групи. Крім того, за рахунок синергетичного ефекта сірководню на поверхні метала утворюються міцні поверхневі сполуки типу Fe (H-S-R<sup>+</sup>), де R<sup>+</sup>- органічний катіон. Поверхнева плівка, що утворюється на метали, гальмує катодний і анодний процеси, надійно захищає метал від сірководневої і вуглекислотної корозії. Адсорбція добавок ”АПН” і “КЗВА” описується рівнянням ізотерми Тьомкіна і має післядію 10-15 дб.

Аналогічна картина спостерігається при застосуванні “ЛФГМД”, “ВФГМД”, “КЗГМД” і “ГМД”.

Таким чином, наведені добавки дуже ефективні інгібітори вуглекислотно-сірководневої корозії, забезпечені багатотонажною сировинною базою, тому що являються напівпродуктами і кубовими відходами при добуванні адіпонової кислоти і гексаметилендіаміна. [11-17]

“КЗВА” і “КЗГМД” захищають метал від наводнювання, являються піногасниками і антивспінювачами, енергійними бактерицидами рекомендуються до широкого впровадження в нафтову промисловість при закачці води в пласт для боротьби з сульфатредуючими бактеріями, в результаті життєдіяльності яких в нафті з’являється сірководень.

Катодні поляризаційні криві мають S- подібну форму, що пов’язано з одночасною адсорбцією молекул по нітрільній і аміній груп.

Основні параметри поляризаційних кривих при різних концентраціях “КЗВА”:  $i_{кор}=0,05-0,16 \text{ A}/\text{м}^2$ ,  $E_{кор}= 0,38-0,41 \text{ В} \cdot (\text{н.в.е.})$ ,  $b_a=0,1\text{В}$ ,  $b_k= 1,2\text{В}$ ,  $z=80-99,8\%$ . Уповільненою стадією є реакція Фольмера  $\text{H}_3\text{O}^+ + 1 e = \text{H}_{\text{адс.}} + \text{H}_2\text{O}$  (уповільнений розряд). Між молекулами спостерігається притягальна взаємодія ( $a>0$ ) і  $c'=2^{\text{мкФ}}/\text{см}^2$ , що характерно для полішарової сорбції. Описаний механізм взаємодії відноситься тільки до кислого середовища. В нейтральному і лужному середовищах, крім утворення поверхневого комплексу (Fe-H-S-R), в присутності якого на поверхні метала зменшується перенапруження розряду іонів водороду, велике значення для захисту метала має плівка сульфїду заліза  $\text{FeS}_{(1-x)}$ . Тому що в кислому середовищі ця плівка не утворюється, її необхідно приймати до уваги у випадках нейтральних і лужних розчинів.

При дії інгібітора “КЗГМД” поверхня покривається комплексами заліза, в яких донорними центрами аміні атоми і атоми Сульфору гідросульфїдних груп. Під цими об’ємними поверхневими комплексами знаходиться шар сульфїда, заліза, а під ним металеве залізо. Основні захисні функції виконує іменно нижчий дрібнокристалічний шар, який має високу густину. Агресивні компоненти середовища через нього не проникають до поверхні заліза. Але на протязі деякого часу дрібні кристали перекристалізуються в крупні. Цей шар містить багато мікродфектів, через які проникають агресивні компоненти середовища. Тому швидкість корозії визначається швидкістю перекристалізації нижнього шару ферум сульфїду.

Присутність інгібітора “КЗВА” уповільнює всі напрямки росту кристалів з розчину. Плівка комплексної сполуки, яка містить атоми Феруму, компоненти інгібітора і гідросульфїдні групи, накривають кристали Ферум сульфїда, перешкоджають їх розчиненню і перекристалізації. Сам факт взаємодії заліза з сірководнем є основою підвищення інгібуючої властивості плівки. Можна зробити загальний висновок, що при високих значеннях рН, коли на поверхні утворюються сульфїди Феруму більш ефективними будуть сполуки молекулярного типу.[18-24]

При введенні інгібітора “КЗВА” утворюється багат шарова захисна плівка, до складу якої входять ферум сульфїди у вигляді голчатих кристалів- “вусів”, молекули інгібітора, оксиди феруму і вода. В активному початку інгібітора “КЗВА” міститься аміній і нітрільний атоми Нітрогена.

Загальна формула інгібітора “КЗВА” відповідає складу  $\text{R}_3\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}^-$  проходить перенесення заряду ( $\text{N}: \rightarrow \text{Fe}$ ). При адсорбції пропіонїтрила не спостерігається відсутність донорно – акцепторної взаємодії. Дослідили суміші продуктів дегідріування циклогексанола і поліконденсації циклогексанола (“ДЦПЦ”).

## Строительство, материаловедение, машиностроение

Результати досліджень наведені в таблиці.

*Таблиця*

*Результати випробувань інгібіторів корозії в циркуляційній комірці ( $v = I^M / \rho$ )*

Інгібітор	Концентрація, г/л	Мін.вода +гас(15:1) CO <sub>2</sub> , pH =4, Z%		Мін.вода+гас(15:1) H <sub>2</sub> S+CO <sub>2</sub> (p=1·10 <sup>5</sup> Па +Z%)	
		20°C	80°C	20°C	80°C
“ЛФГМД”	0,05	56	62	64	63
	0,5	72	75	72	76
	1,0	88	89	86	88
“ВФГМД”	0,05	57	61	66	68
	0,5	74	76	77	78
	1,0	90	89	90	91
“КЗГМД”	0,05	68	69	64	66
	0,5	77	78	78	78
	1,0	90	91	90	91
“КЗВА”	0,05	69	68	66	66
	0,5	83	84	86	90
	1,0	92	92	98	92
“ДЦПЦ- КЗГМД”	0,05	62	66	66	65
	0,5	84	85	86	84
	1,0	93	93	94	93

### **Висновки:**

- 1) Створена безвідхідна технологія отримання гексаметилендіаміну.
- 2) Створені нові інгібітори сірководнево- вуглекислотної корозії “ЛФГМД”, “ВФГМД”, “КЗГМД” і “КЗВА”.
- 3) Створена комплексна добавка “ГК - КЗГМД”(бактерицид) захищає обсадну колону від сульфатредуючих бактерій (СРБ) і вуглекислотно- сірководневої електрохімічної корозії.