

*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.

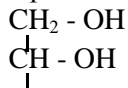
В комплексе противокоррозионных мероприятий особое место отводится использованию ингибиторов коррозии. Широкое применение ингибиторной защиты объясняется высокой эффективностью данного метода.

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 ( $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ ). При

дальнейшей обработке кислотой получают смеси высших жирных кислот ( $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ ) СВЖК.

Жиры делят на:

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

Рыбий жир представляет собой смесь глицеридов, главным образом, олеиновой кислоты ( $\text{C}_{17}\text{H}_{33} - \text{C}(=\text{O})\text{OH}$ ) более 70 %, затем пальмитиновой ( $\text{C}_{16}\text{H}_{31} - \text{C}(=\text{O})\text{OH}$ ) около 25 %, полиненасыщенных жирных кислот группы омега-6 (линолевой ( $\text{C}_{17}\text{H}_{31} - \text{C}(=\text{O})\text{OH}$ ) порядка 2 %, и др.)

арахидоновой ( $C_{19}H_{31} - C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ) – 2 – 3 %) и омега-3(эйкозапентаеновой ( $C_{19}H_{29} - C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ) – 6 – 10 %, докозагексаеновой ( $C_{21}H_{31} - C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ) – 10 – 15 %, докозапентаеновой ( $C_{19}H_{29} - C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ) – 2 – 5 %, малых количеств стеариновой ( $C_{18}H_{35} - C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ) порядка 1 – 2 % и совсем незначительных количеств в уксусной ( $CH_3 - C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ), масляной ( $C_3H_7 - C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ), валериановой ( $C_4H_9 - C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ), каприновой ( $C_9H_{19} - C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ) и некоторых других – 1 – 2 %; кроме того, в рыбном жире заключается от 0,3 до 0,6 % холестерина (одноатомного спирта) холестерина (одноатомного спирта  $C_{17}H_{45}OH \cdot H_2O$ ), 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 алемин ( $N(CH_3)_3$ ), бутиламин ( $-N - C_4H_9$ ) и др.

2) растительного происхождения:

а) Подсолнечное масло состоит из ненасыщенных олеинов: ( $CH_3-(CH_2)_7-C=C-(CH_2)_7-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ), линоленовая (цис-цис-цис-9,12,15-октодикатриеновая ( $CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ), линолевая ( $CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_2-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ) кислоты в количестве 90 – 92 % и насыщенных: пальмитиновая ( $C_{15}H_{31}-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ), стеариновая ( $C_{17}H_{35}-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ) в количестве 8 – 10 %.

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

в) Льняное масло, состоит из ненасыщенных: олеиновой ( $C_{17}H_{33}-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ), линолевой ( $C_{17}H_{31}-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ), линоленовой ( $C_{17}H_{29}-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ), арахидоновой ( $C_{19}H_{31} - C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ) кислот в количестве 90 – 92 % и насыщенных: пальмитиновой ( $C_{15}H_{31}-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ), стеариновой ( $C_{17}H_{35}-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ), миристиновой ( $C_{13}H_{27}-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ) 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 ( $C_{13}H_{27}-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ), миристиновой ( $C_{13}H_{27}-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ), каприновой ( $C_9H_{19}-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ), каприловой ( $C_7H_{15}-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ), стеариновой ( $C_{17}H_{35}-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ) кислот и олеиновой ( $C_{17}H_{33}-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ), линоленовая ( $C_{17}H_{29}-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ), арахидоновой ( $C_{19}H_{31}-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ), 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 ( $C_{17}H_{31}-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ), 23 – 29 олеиновой ( $C_{17}H_{33}-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ), 4,5 – 7,3 стеариновой ( $C_{17}H_{35}-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ), 3 - 6 линоленовой ( $C_{17}H_{29}-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ), 2,5 – 6 пальмитиновой ( $C_{15}H_{31}-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ), 0,9 – 2,5 арахидоновой ( $C_{19}H_{31}-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ) кислот; до 0,1 гексадеценовой кислоты; и 0,1 – 0,4 миристиновой ( $C_{13}H_{27}-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ) кислоты [14].

е) Пальмовое масло содержит равный процент насыщенных и ненасыщенных жирных кислот. В состав насыщенной части пальмового масла входит 44 % пальмитиновой кислоты ( $C_{15}H_{31}-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ) и 5 % стеариновой кислоты ( $C_{17}H_{35}-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ). Мононенасыщенную часть пальмового масла составляет олеиновая кислота ( $C_{17}H_{33}-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ), содержащаяся в количестве 40 %. 10 % пальмового масла составляет полиненасыщенная жирная кислота – линолевая ( $C_{17}H_{29}-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ), 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 ( $C_{11}H_{23}-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ) – миристиновой ( $C_{13}H_{27}-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ) кислот.

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

В результате взаимодействия СВЖК и ПЭПА получают смеси аминокимидазолинов (20 – 30 %), имидоимидазолинов (15 – 20 %) и амидоаминов (15 – 20 %) (СИМА – п – R – x), где x = p, 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 – x отличаются длинным строением цепочки радикала и природой получения исходной части смеси высших жирных кислот (СВЖК).

Все СИМА – п – R – x 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 – x эффективно защищают от электрохимической коррозии оборудование, контактирующие со средой ( $5\% \text{ NaCl} + 0,5\text{CH}_3\text{-C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix} + \text{H}_2\text{S}_{\text{насыщ.}}$ ) характерной для нефтегазовой промышленности. Степень защиты стали при  $t = 20 - 80\text{ }^\circ\text{C}$  составляет 91 – 96 %, может применяться для защиты конденсационно холодильного оборудования, установок первичной переработки нефти, перерабатывающих сернистые и высокосернистые нефти. Ингибиторы СИМА – п – R – x обеспечивают защитный эффект ( $z = 96 - 98\%$ ), не уступают по технологичности широко применяемым торговым маркам зарубежных образцов, таких как Nalko и Norust эффективность которых составляет  $z = 92 - 94\%$ .

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 Dentschen 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.

УДК 620.197.3

**Ингибирование сероводородной электрохимической коррозии / В. Ф. Волошин, В. С. Скопенко, В. В. Волошина // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – Д. : ПГАСА, 2013. - № 3. – С. 37 - 40. – Билиогр.: (14 назв.).**

Изложены методы получения ингибиторов сероводородной коррозии «СНМА-nR-x» для защиты от коррозии нефтегазопромышленного оборудования.

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

**Інгібування сірководневої електрохімічної корозії / В. Ф. Волошин, В. С. Скопенко, В. В. Волошина // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. - Д. : ПДАБА, 2013. - № 3. - С. 37 - 40. - Біліогр.: (14 назв.).**

Викладено методи отримання інгібіторів сірководневої корозії «СНМА-nR-x» для захисту від корозії нафтогазопромислового обладнання.

*Ключові слова:* інгібітор, свердловина, аміно-і імідозоліни, імпедансометрія.

**Inhibition serevodorodnoy galvanic corrosion / V. F. Voloshin, V. S. Skopenko, V. V. Voloshin // Visnyk of Pridneprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture. – D. : PSACEA, 2013. – № 3. – P. 37 – 40. – Biliogr.: (14 names).**

The methods of obtaining hydrogen sulfide corrosion inhibitors «SNMA-nR-x» for corrosion protection neftegazopromyshlennogo equipment.

*Key words:* inhibitor, well, amino and imidozoliny, impedancemetry.